Série B
N° d'ordre : 22
N° de série : 20
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O.10187

THESE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christian Louis MADEC

PROPRIETES SOLVATANTES DES MELANGES BINAIRES CARBONATE DE PROPYLENE-DIMETHYLSULFOXYDE, METHANOL-DIMETHYLSULFOXYDE ET EAU-DIMETHYLSULFOXYDE

Soutenue le 9 ~~septembre~~ octobre 1974 devant la commission d'examen

Président : Mme J. COURTOT, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,

Examinateurs : Mme J. BADOZ, directeur de recherches au C.N.R.S.,
Mr P. SAUMAGNE, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,
Mr R. SCHAAL, professeur à l'Université de Paris VI.

1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545812_0003

Série B
N° d'ordre : 22
N° de série : 20
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O.10187

THESE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christian Louis MADEC

PROPRIETES SOLVATANTES DES MELANGES BINAIRES CARBONATE DE PROPYLENE-DIMETHYLSULFOXYDE, METHANOL-DIMETHYLSULFOXYDE ET EAU-DIMETHYLSULFOXYDE

Soutenue le 9 ~~septembre~~ octobre 1974 devant la commission d'examen

Président : Mme J. COURTOT, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,

Examinateurs : Mme J. BADOZ, directeur de recherches au C.N.R.S.,
Mr P. SAUMAGNE, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale,
Mr R. SCHAAL, professeur à l'Université de Paris VI.

1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

PRÉSIDENT : M. QUERRE JULIEN

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer,
Directeur : M. LE FLOCH Jean (océanographie)
U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles,
Directeur : M. SAUMAGNE Pierre (chimie).

Professeurs :	M. BELLON Louis	TP (chimie)
	M. BOCLE Jean	T (mathématiques)
	M. COURTOT Pierre	T (chimie)
	Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline	TP (chimie)
	M. DIDIER Jean	T (géologie)
	M. GUERCHAIS Jacques	TP (chimie)
	M. JOHANNIN Pierre	T (physique)
	Mme MOREAU Mireille	TP (biologie végétale)
	M. PERESSE Joseph	T (physique)
	M. QUERRE Julien	T (mathématiques)
	M. SAUMAGNE Pierre	T (chimie)
Professeurs sans chaire :	M. BABIN Claude	(géologie)
	M. BERTHE Guy	(mathématiques)
	M. GENIN Robert	(physique)
	Mme GENIN-GAUCHER Janine	(physique)
	Mme JOHANNIN-GILLES Andrée	(physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline	(biologie animale)
	M. LE FLOCH Jean	(océanographie)
	M. PENOT Michel	(biologie végétale)
	M. PEYRAUD Claude	(biologie animale)
	M. SERPOLAY Roger	(physique)
	M. STURTZ Georges	(chimie)
	M. WOLFF Claude	(physique)
Maîtres de Conférences :	M. BOLLEY Pierre	(mathématiques)
	M. BROISE Michel	(mathématiques)
	M. BRUTER Claude	(mathématiques)
	M. CARVALLO Michel	(mathématiques)
	M. GLEMAREC Michel	(zoobiologie)
	M. GRAVELLE Michel	(géologie)
	M. GUGLIELMETTI Robert	(chimie)
	M. LAURANSAN Jacques	(chimie)
	M. LUCAS Albert	(biologie animale)
	M. PELHATE Joseph	(biologie végétale)
	M. PICART Elie	(physique)
	M. QUIVY Denis	(physique)
	M. RENOUX André	(physique)
	M. TOURNEMINE Georges	(mathématiques)

Mme GODET-THOBIE Christiane : Chargée d'Enseignement

M. PRIOL Yves : Secrétaire Général de l'Université

A mes parents,
A mon épouse,
A mes enfants.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de BREST sous la direction de Madame J. COURTOT, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour tous les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de la réalisation de cette thèse.

Je remercie Madame J. BADOZ, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, Monsieur P. SAUMAGNE, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale et Monsieur R. SCHAAL, Professeur à l'Université de Paris VI, qui me font l'honneur de juger ce mémoire.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Monsieur A. LAMOTTE, Chargé de Recherches, qui a accepté de parrainer mon entrée au Centre National de la Recherche Scientifique.

Ce travail a été grandement facilité par l'ambiance amicale et l'esprit de collaboration qui règnent au Laboratoire; que tous mes camarades reçoivent l'assurance de ma sincère amitié.

J'exprime mes remerciements à Madame L'HELGOUARC'H, secrétaire du Département de Chimie, et au personnel de l'Atelier de Reprographie à qui je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - PROPRIETES PHYSIQUES DES MELANGES BINAIRES : CARBONATE DE PROPYLENE-DIMETHYLSULFOXYDE, METHANOL-DIMETHYLSULFOXYDE ET EAU-DIMETHYLSULFOXYDE 3

I.1. Rappel des hypothèses les plus couramment admises sur la structure des solvants purs 3

I.1.1. Structure de l'eau 3
I.1.2. Structure du méthanol 6
I.1.3. Structure du carbonate de propylène 7
I.1.4. Structure du diméthylsulfoxyde 7
I.1.5. Conclusion 7

I.2. Les mélanges binaires 9

I.2.1. Les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde 9
I.2.1.1. Résultats 9
I.2.1.2. Discussion 14

1.2.2. Rappel des propriétés physiques des mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde 17
1.2.2.1. Propriétés générales 17

1.2.3. Rappel des propriétés physiques des mélanges eau-diméthylsulfoxyde 23
1.2.3.1. Propriétés générales 23
1.2.3.2. Les mélanges très riches en eau ($0<X<0,1$) 31
1.2.3.3. Les mélanges riches en diméthylsulfoxyde ($0,6<X<1$) 31

1.2.4. Conclusion 33

Pages

CHAPITRE II - CARACTERISATION DES PHENOMENES DE SOLVATATION 35

II.1. Définition du coefficient d'activité de transfert 36

II.2. Méthodes générales d'évaluation du coefficient d'activité de transfert 38

II.2.1. Cas des solutés électriquement neutres 38
II.2.2. Cas des ions individuels 38
II.2.2.1. Hypothèse de BORN 38
II.2.2.2. Hypothèse de PLESKOV 39
II.2.2.3. Hypothèse d'ISMAILOV 39
II.2.2.4. Hypothèse de GRUNWALD 40
II.2.2.5. Hypothèse de STREHLOW 40

II.3. Techniques expérimentales de mesure des coefficients d'activité de transfert 41

II.3.1. Cas des solutés électriquement neutres 41
II.3.1.1. Méthode des solubilités..... 41
II.3.1.2. Méthode des coefficients de partage 42
II.3.2. Cas des ions individuels 43
II.3.2.1. Les cations 43
II.3.2.2. Les anions 44

II.4. Conclusion 44

CHAPITRE III - PROPRIETES SOLVATANTES DES MELANGES CARBONATE DE PROPYLENE-DIMETHYLSULFOXYDE 47

III.1. Comportement des cations 47

III.1.1. Le cation Ag^+ 48
III.1.2. Les cations alcalins Na^+ et Cs^+ 49
III.1.3. Solvatation des cations 51

III.2. Comportement des anions 53

III.2.1. Stabilité des complexes chlorure et iodure de l'argent(I) 53
III.2.1.1. Complexes avec l'anion chlorure 54
III.2.1.2. Complexes avec l'anion iodure..... 55
III.2.2. Solvatation des anions 57
III.2.2.1. Anions simples Cl^- et I^- 57
III.2.2.2. Anions complexes de type AgA_2^- 57

Pages

III.3. Comportement de la molécule d'iode et de l'anion triiodure 59

III.3.1. Stabilité du complexe triiodure 60
III.3.2. Evaluation des coefficients d'activité de transfert 62
III.3.2.1. La molécule d'iode 62
III.3.2.2. L'anion triiodure 63

III.3.3. Solvatation de la molécule d'iode et de l'anion triiodure 63
III.3.4. Comparaison des hypothèses extrathermodynamiques de H. STREHLOW et de A.J. PARKER 65

III.4. Conclusion 65

CHAPITRE IV - PROPRIETES SOLVATANTES DES MELANGES METHANOL-DIMETHYLSULFOXYDE 67

IV.1. Comportement des cations 67

IV.1.1. Méthodes de mesure des coefficients d'activité de transfert 69
IV.1.2. Solvatation des cations 69

IV.2. Comportement des anions 72

IV.2.1. Stabilité des complexes de l'argent(I) 72
IV.2.1.1. Stabilité des complexes de l'argent(I) dans les mélanges riches en méthanol 72
IV.2.1.2. Stabilité des complexes de l'argent(I) dans les mélanges riches en diméthylsulfoxyde 73

IV.2.2. Solvatation des anions 73
IV.2.2.1. Cas des anions simples: Cl^-, I^-, AcO^- 73
IV.2.2.2. Cas des anions complexes 75

IV.3. Comportement de la molécule d'iode et de l'anion triiodure. 78

IV.4. Comportement de la molécule d'acide acétique 81

IV.4.1. Détermination de la constante d'acidité 82
IV.4.2. Solvatation de la molécule d'acide acétique 83

IV.5. Conclusion 85

Pages

CHAPITRE V - PROPRIETES SOLVATANTES DES MELANGES EAU-DIMETHYLSULFOXYDE 87

V.1. Comportement des cations 87

V.1.1. Etude expérimentale 88
V.1.1.1. Cas du proton et des cations Ag^+ et Tl^+ 88
V.1.1.2. Cas des cations alcalins 89

V.1.2. Solvatation des cations 90
V.1.2.1. Mélanges très riches en eau 95
V.1.2.2. Mélanges riches en diméthylsulfoxyde 102
V.1.2.3. Domaine de solvatation mixte 102

V.1.3. Conclusion 103

V.2. Comportement des anions 104

V.2.1. Etude des complexes de l'argent(I) 104
V.2.1.1. Stabilité des complexes de l'argent(I) dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en eau ($0 < X < 0,4$) 104
V.2.1.2. Stabilité des complexes de l'argent(I) dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en diméthylsulfoxyde ($0,4 < X < 1$)..... 107
V.2.1.2.1. Complexes avec l'anion benzoate 107
V.2.1.2.2. Complexes avec les anions chlorure, azoture et acétate 107
V.2.1.2.3. Complexes avec l'anion thiocyanate 109
V.2.1.2.4. Complexes avec l'anion iodure 110

V.2.2. Solvatation des anions simples 110
V.2.2.1. Cas des anions minéraux 115
V.2.2.2. Cas des anions organiques 115

V.2.3. Solvatation des anions complexes 118
V.2.3.1. Cas des anions AgA_2^- 118
V.2.3.2. Cas de l'anion triiodure..... 121

V.2.4. Conclusion 125

V.3. Comportement des molécules 126

V.3.1. Cas des composés non électrolytes 126
V.3.1.1. La molécule de ferrocène 126
V.3.1.2. La molécule d'iode 128
V.3.1.2.1. Méthode indirecte 128
V.3.1.2.2. Méthodes directes 130
V.3.1.2.2.1. méthode des coefficients de partage 132
V.3.1.2.2.2. méthode des solubilités..... 136
V.3.1.2.3. Comparaison des méthodes de mesure 138
V.3.1.2.4. Solvatation de la molécule d'iode 139

Pages

V.3.1.3. Autres molécules 141
V.3.1.3.1. Acétal, acétate d'éthyle et acétate de tertiobutyle 141
V.3.1.3.2. Triméthylphosphate 143
V.3.1.3.3. Benzène et iodure de méthyle 143

V.3.2. Cas des composés électrolytes 146
V.3.2.1. Détermination des constantes d'acidité..... 147
V.3.2.2. Solvatation des acides moléculaires 147
V.3.2.2.1. Acide azothydrique 150
V.3.2.2.2. Acide benzoïque 152
V.3.2.2.3. Acide acétique 152

V.3.3. Conclusion 154

V.4. Conclusion 154

CONCLUSION GENERALE 157

ANNEXE I : PARTIE EXPERIMENTALE 159

ANNEXE II : DETERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITE DES COMPLEXES HALOGENURES ET PSEUDO-HALOGENURES DE L'ARGENT(I).. 165

ANNEXE III : DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE STABILITE DU COMPLEXE TRIIODURE 175

ANNEXE IV : PREVISIONS DES REACTIONS A PARTIR DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE DE TRANSFERT DANS LES MELANGES EAU-DIMETHYLSULFOXYDE 181

BIBLIOGRAPHIE 185

INTRODUCTION

Les mélanges de solvants, et plus particulièrement les mélanges hydroorganiques, ont été, dans un premier temps, utilisés empiriquement par les expérimentateurs pour effectuer des réactions variées d'acidité; ainsi, ils permettent souvent d'effectuer des titrages acide-base irréalisables dans l'eau. Cependant, la chimie des solutions ayant considérablement progressé, l'utilisation des mélanges a été envisagée d'une manière plus systématique. En modifiant les proportions relatives des cosolvants, il est possible de faire varier de façon continue les propriétés physicochimiques des milieux mixtes; les mélanges peuvent donc présenter dans certains cas plus d'intérêt que les solvants purs. On pourrait envisager d'étudier dans chaque mélange des réactions analogues à celles décrites dans ces solvants. Afin de limiter ce travail fastidieux, certains auteurs ont essayé de prévoir les modifications des équilibres chimiques dues à un changement de milieu. A cet effet, ils ont introduit un paramètre qui tient compte globalement des interactions spécifiques soluté-solvant. La connaissance de ce paramètre (nous l'appellerons coefficient d'activité de transfert)pour chaque soluté dans un milieu donné doit en principe permettre de prévoir les valeurs des constantes d'équilibre dans le mélange à partir de celles déterminées dans l'eau.

Les nombreux résultats publiés ces dernières années dans la littérature ont permis d'estimer, en comparant prévisions et réalités expérimentales, la validité des hypothèses avancées pour atteindre les coefficients d'activité de transfert. C'est pourquoi, en évaluant les paramètres de transfert

de composés ioniques et moléculaires dans les milieux binaires, nous avons surtout cherché à interpréter les résultats obtenus en tenant compte à la fois des modifications de structure du milieu solvant et des propriétés des solutés. Cette démarche nous a conduit à étudier des mélanges de plus en plus complexes : carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde, méthanol-diméthylsulfoxyde puis eau-diméthylsulfoxyde. En réalité, nos premiers travaux ont été réalisés dans les milieux hydroorganiques. Pour interpréter les phénomènes, nous avons été conduit à proposer des hypothèses qui devaient être confirmées par l'étude de plus nombreux solutés d'une part et de mélanges binaires moins complexes d'autre part.

La présentation de notre travail comprend les points suivants :

. une analyse des principales propriétés physiques des mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde, méthanol-diméthylsulfoxyde et eau-diméthylsulfoxyde;

. une discussion des méthodes permettant d'évaluer les coefficients d'activité de transfert des espèces dissoutes, d'un solvant à un autre;

. un exposé de nos résultats relatifs à la solvatation de cations, d'anions et de molécules dans les mélanges carbonate de propylène-diméthyl-sulfoxyde, méthanol-diméthylsulfoxyde et eau-diméthylsulfoxyde.

CHAPITRE I

PROPRIETES PHYSIQUES DES MELANGES BINAIRES :

CARBONATE DE PROPYLENE-DIMETHYLSULFOXYDE, METHANOL-DIMETHYLSULFOXYDE

ET EAU-DIMETHYLSULFOXYDE

Lorsqu'il veut entreprendre l'étude d'une réaction particulière en solution, l'expérimentateur choisit le milieu réactionnel qui lui paraît le mieux adapté, non seulement en fonction des propriétés chimiques du solvant mais également en fonction de ses caractéristiques physiques (constante diélectrique - domaine de température utilisable). Dans le cadre de nos travaux sur les interactions spécifiques soluté-solvant dans les mélanges binaires, la connaissance des caractéristiques structurales du milieu solvant est fondamentale pour rendre compte de l'évolution de la solvatation des solutés. Nous nous proposons donc d'analyser dans ce chapitre les principales propriétés physiques des mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde, méthanol-diméthylsulfoxyde et eau-diméthylsulfoxyde. Dans une première partie, nous rappellerons brièvement les résultats relatifs aux solvants purs : eau, méthanol, carbonate de propylène et diméthylsulfoxyde.

I.1. Rappel des hypothèses les plus couramment admises sur la structure des solvants purs

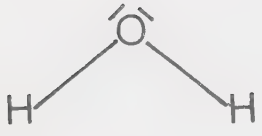
Les principales constantes physiques des solvants protiques (eau et méthanol) et des solvants dipolaires aprotiques (carbonate de propylène et diméthylsulfoxyde) utilisés au cours de ce travail sont données dans les tableaux I et II.

I.1.1. Structure de l'eau

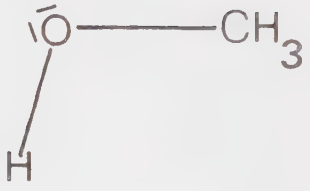
Afin de rendre compte des propriétés physiques de l'eau à l'état liquide, de nombreux modèles plus ou moins précis ont été proposés (1 à 4). Le plus utilisé actuellement est celui de H.S. FRANK et W.Y. WEN (4). Dans ce modèle modifié par G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA (5) une molécule d'eau

Figure 1

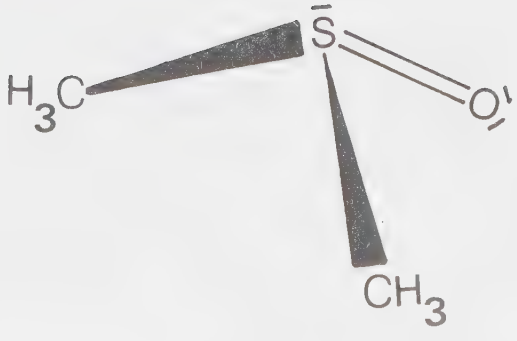
FORMULE DES SOLVANTS PURS



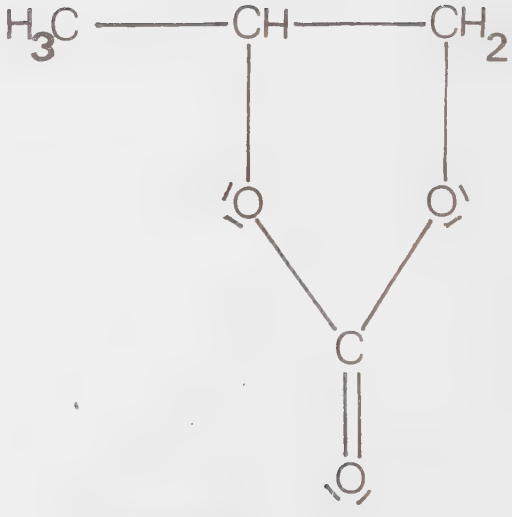
EAU



METHANOL



DIMETHYLSULFOXYDE



CARBONATE DE PROPYLENE

TABLEAU I

Constantes physiques de l'eau (H_2O) et du méthanol (MeOH)

Constante	Unité	H_2O	MeOH
masse moléculaire (M)	g	18,01	32,04
point de fusion (Tf)	°C	0,00	- 97,8
point d'ébullition (760 mm Hg)	°C	100,00	64,96
chaleur spécifique (c)	$cal.g.^{-1}deg^{-1}$	0,9983 à 25°C	0,605 à 25°C
chaleur de vaporisation (qv)	$Kcal.mole^{-1}$	9,72 à 100°C	8,45 à 65°C
constante diélectrique (ε)		78,5 à 25°C	32,6 à 25°C
moment dipolaire (μ)	D	1,84	1,70
viscosité (η)	cP	0,89 à 25°C	0,545 à 25°C
densité (d_4)		0,998 à 25°C	0,787 à 25°C
indice de réfraction (n_D)		1,333 à 25°C	1,3288 à 20°C
polarisation moléculaire	cm^3	17,3 à 25°C	36,9 à 20°C
polarisabilité moléculaire	$Å^3$	1,48	3,24
constante de Trouton	$cal.deg^{-1}.mole^{-1}$	26	25

peut occuper cinq niveaux d'énergie : quatre fois liée, trois fois liée ... libre. L'eau liquide est constituée d'édifices de molécules liées par pont hydrogène en équilibre avec des molécules libres entre lesquelles s'exercent de fortes interactions de type dipôle-dipôle. Les agrégats de molécules d'eau ont une durée de vie extrêmement brève (10^{-11}s); ils sont sans cesse détruits et reconstitués en engageant d'autres molécules. Ce modèle se fonde sur la nature coopérative des liaisons hydrogène formées entre molécules d'eau : la redistribution des charges après formation d'une liaison hydrogène est telle que les autres atomes ont une tendance accrue à participer à leur tour aux liaisons. Cette tendance se manifeste aussi bien chez les atomes d'hydrogène que chez l'atome d'oxygène dont l'hybridation se rapproche d'une forme sp^3 facilitant l'action de la paire d'électrons libres dans un système de coordination quatre.

Bien qu'il conduise à des valeurs trop faibles de la chaleur spécifique lorsque la température s'élève au-dessus de la température ambiante, ce modèle permet de rendre compte de nombreuses propriétés physiques de l'eau liquide telles que les diagrammes P-V-T.

I.1.2. Structure du méthanol

Contrairement au cas de l'eau où l'association des molécules par pont hydrogène conduit à la formation d'agrégats tridimensionnels, l'association des alcools conduit à des chaînes de longueur finie qui, comme toutes les chaînes de polymères, possèdent une certaine rigidité (modèle de C. BROT) (6). La durée de vie de ces édifices linéaires en équilibre avec des molécules libres est de 10^{-9} à 10^{-8}s et l'énergie des liaisons hydrogène de l'ordre de 5,8 Kcal.mole^{-1} (7).

Ce modèle n'est pas unanimement adopté (8,9). Pour rendre compte de certaines propriétés des alcools, L.H. THOMAS et L. PAULING supposent que les polymères formés sont cycliques, leur stabilisation résultant de forces de dispersion intermoléculaires (10).

I.1.3. Structure du carbonate de propylène

Le carbonate de propylène est un solvant dissociant ($\varepsilon = 64,7$), stable et relativement inerte chimiquement. A la suite d'une étude par résonance magnétique nucléaire, H. FINEGOLD (11) conclut à la planéité du cycle de la molécule de carbonate de propylène à l'état liquide. l'absence de groupement donneur de proton dans cette molécule ne permet pas l'existence d'associations fortes par pont hydrogène au sein du liquide pur. Cependant, L. SIMERAL et R.L. AMEY (12), par la mesure du facteur g de KIRKWOOD, ont montré qu'il existe un certain degré d'association entre les molécules de solvants; comme R. KEMPA et W.H. LEE (13), ils attribuent ce résultat à des interactions fortes, mais non spécifiques, du type dipôle-dipôle dues au moment dipolaire élevé du carbonate de propylène ($\mu = 4,94$ D).

I.1.4. Structure du diméthylsulfoxyde

La molécule de diméthylsulfoxyde, dont la structure spatiale s'apparente à une pyramide (14, 15, 16), possède un moment dipolaire élevé ($\mu = 4,03$ D) attribuable au caractère fortement ionique de la liaison soufre-oxygène (17). La valeur importante de son enthalpie de vaporisation laisse prévoir que ce solvant est un liquide associé; comme pour le carbonate de propylène, les associations résultent de fortes interactions non spécifiques de type dipôle-dipôle (18,19). L'existence d'un dimère cyclique a été mise en évidence par dilution dans un solvant inerte (20); il semble cependant que des polymères plus condensés interviennent au sein du liquide pur (21) et que leur structure soit également cyclique (22).

I.1.5. Conclusion

Au sein du carbonate de propylène et du diméthylsulfoxyde il existe entre les molécules des interactions de type dipôle-dipôle, fortes mais non spécifiques. Dans l'eau et le méthanol, solvants structurés, les liaisons intermoléculaires sont des ponts hydrogène. Par addition de diméthylsulfoxyde à l'un ou l'autre des solvants protiques on doit donc provoquer des modifications de structure d'autant plus importantes que le cosolvant est fortement structuré (eau). Les mélanges carbonate de propylène-

TABLEAU II

Constantes physiques du diméthylsulfoxyde (DMSO)
et du carbonate de propylène (CP)

Constante	Unité	DMSO	CP
masse moléculaire (M)	g	78,13	102,09
point de fusion (Tf)	°C	18,55	- 49,2
point d'ébullition (760 mm Hg)	°C	189	241,7
chaleur spécifique (c)	$cal.g^{-1}.deg^{-1}$	0,47 à 29,4°C	0,615 à 20
chaleur de vaporisation (qv)	$Kcal.mole^{-1}$	10,3 à 189°C	11,9 à 240
constante diélectrique (ε)		46,6 à 25°C	64,7 à 25°
moment dipolaire (μ)	D	4,03	4,94
viscosité (η)	cP	1,983 à 25°C	2,5029 à
densité (d_4)		1,0953 à 25°C	1,1997 à 2
indice de réfraction (n_D)		1,4773 à 25°C	1,4202 à 2
polarisation moléculaire	cm^3	66,7 à 25°C	81,3 à 25°
polarisabilité moléculaire	$Å^3$	7,97	8,56
constante de Trouton	$cal.deg.^{-1}mole^{-1}$	29,6	23

diméthylsulfoxyde, par contre, ne devraient s'écarter que fort peu de l'idéalité.

I.2. Les mélanges binaires

Le carbonate de propylène, le méthanol et l'eau sont, à 25°C, miscibles en toutes proportions au diméthylsulfoxyde. Etant donné l'intérêt porté aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde et méthanol-diméthylsulfoxyde comme milieux réactionnels depuis plusieurs années, les constantes physiques de ces milieux mixtes ont fait l'objet de nombreuses mesures et sont par conséquent relativement bien connues. Les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde, par contre, n'ont jamais, à notre connaissance, été étudiés. Nous avons donc été conduit à en mesurer les principales constantes physiques.

I.2.1. Les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde

Pour caractériser la composition des mélanges trois grandeurs sont couramment utilisées : la fraction molaire (X), la fraction en poids (W) et la fraction en volume (Y). Nous avons représenté dans le tableau III les correspondances entre ces différentes grandeurs, X,W et Y étant les fractions en diméthylsulfoxyde dans chaque mélange.

I.2.1.1. Résultats

Les constantes diélectriques (ε) des milieux ont été mesurées à la fréquence de 1,8 MHz. Lors des mesures de densité (d) et de viscosité (η), le bain thermostatique a été maintenu à (25,00 ± 0,01)°C. Les valeurs obtenues ainsi que celles des indices de réfraction (n) correspondants sont réunies dans le tableau IV. Les enthalpies molaires de mélange, déterminées en utilisant un calorimètre différentiel, figurent dans le tableau V.

La connaissance des valeurs de ε et de η permet de calculer la réfraction molaire (R) et la polarisation moléculaire (P) à partir des relations suivantes :

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{XM_{DMSO} + (1-X)M_{CP}}{d}$$

$$P = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{XM_{DMSO} + (1-X)M_{CP}}{d}$$

M_{DMSO} et M_{CP} étant respectivement les masses moléculaires du diméthylsulfoxyde et du carbonate de propylène.

En liaison avec les propriétés diélectriques, nous avons évalué le facteur de corrélation de KIRKWOOD (g) par l'intermédiaire de la relation de R.H. COLE (23) :

$$g \cdot \frac{4\pi N\mu^2 10^{36}}{9kTV_M} = \frac{(\varepsilon_o-\varepsilon_\infty)(2\varepsilon_o+\varepsilon_\infty)}{\varepsilon_o(\varepsilon_\infty+2)^2}$$

N désignant le nombre d'Avogadro, μ le moment dipolaire permanent exprimé en Debye, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et V_M le volume molaire exprimé en ml $mole^{-1}$; ε_o et ε_∞ sont les constantes diélectriques à basse et à haute fréquence. Nous avons assimilé ε_o à la constante diélectrique que nous avons mesurée; quant à ε_∞, elle a été calculée à partir de l'expression : $\varepsilon_\infty = 1{,}1\ n^2$. Pour l'évaluation de μ nous avons adopté la relation de T.B. HOOVER (24) :

$$\mu^2 = \mu_{DMSO}^2 X + \mu_{CP}^2 (1-X)$$

Les volumes molaires (V_M), exprimés en ml $mole^{-1}$, sont déduits des mesures de densité. Les volumes molaires partiels des deux constituants des mélanges ($\overline{V}_{DMSO}$ et $\overline{V}_{CP}$) ont été calculés après détermination de la fonction représentant les variations de 1/d en fonction de la fraction en poids de diméthylsulfoxyde (25); l'expression est de la forme $1/d = a_o + a_1 W + a_2 W^2$.

Les valeurs de R,P,g,$\overline{V}_M$, $\overline{V}_{DMSO}$ et $\overline{V}_{CP}$ obtenues sont rassemblées dans le tableau VI.

Les grandeurs d'excès relatives aux différentes caractéristiques physiques des mélanges données dans les tableaux IV et VI, ont été

TABLEAU III

Mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde
Correspondance entre fraction molaire et fractions en poids
et en volume de diméthylsulfoxyde.

Fraction molaire X	Fraction en poids W	Fraction en volume Y
0	0	0
0,05	0,039	0,043
0,1	0,078	0,086
0,2	0,161	0,175
0,3	0,247	0,266
0,4	0,338	0,360
0,5	0,434	0,457
0,6	0,534	0,557
0,7	0,641	0,660
0,8	0,754	0,768
0,9	0,873	0,881
1	1	1

TABLEAU IV

Mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde
Constante diélectrique, indice de réfraction, viscosité et densité à 25°C.
Grandeurs d'excès correspondantes.

X_{DMSO}	ε	ε^{ex}	n	n^{ex} ($\times 10^4$)	η (cP)	η^{ex} ($\times 10^3$)	d_4^{25}	$d_4^{25\,ex}$ ($\times 10^4$)
0.....	64,7	0	1,4202	0	2,5024	0	1,1997	0
0,05.....	64	0,08	1,4223	— 7,5	2,4437	— 33	1,1944	—0,8
0,1.....	63,3	0,13	1,4239	—20	2,3814	— 69	1,1890	—2,6
0,2.....	62	0,41	1,4281	—35	2,2739	—125	1,1787	—1,2
0,3.....	60,5	0,53	1,4331	—42	2,1988	—148	1,1679	—4,8
0,4.....	59,1	0,81	1,4379	—51	2,1197	—175	1,1573	—6,4
0,5.....	57,5	0,94	1,4431	—57	2,0593	—183	1,1469	—6
0,6.....	55,7	0,92	1,4491	—54	2,0206	—170	1,1363	—7,6
0,7.....	53,8	0,85	1,4551	—51	1,9869	—152	1,1259	—7,2
0,8.....	51,8	0,77	1,4620	—39	1,9647	—122	1,1155	—6,8
0,9.....	49,5	0,48	1,4683	—33	1,9734	— 61	1,1053	—4,4
1.....	46,9	0	1,4773	0	1,9829	0	1,0953	0

TABLEAU V

Mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde
Enthalpie de mélange et enthalpies molaires partielles à 25°C.

X		0	0,079	0,21	0,40	0,50	0,60	0,86	1
ΔH_M (cal.mole^{-1})		0	23	59	86	80	70	53	0
ΔH_{DMSO}	"	360	-	212	137	86	59	16	0
ΔH_{CP}	"	0	-	18	53	75	88	275	441

TABLEAU VI

Mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde
Réfraction molaire, polarisation, facteur de KIRKWOOD,
volume molaire et volumes molaires partiels à 25°C.
Grandeurs d'excès correspondantes.

X_{DMSO}	R (cm^3)	R^{ex} ($\times 10^3$)	P (cm^3)	P^{ex} ($\times 10^2$)	g	V_M ($ml.mole^{-1}$)	V^{ex} ($\times 10^3$)	$\overline{V}_{CP}$	$\overline{V}_{DMSO}$
0.....	21,508	0	81,269	0	1,22	85,097	0	85,1	–
0,05...	21,444	— 4	80,635	8	1,21	84,472	63	85,1	72,5
0,1....	21,356	—15	79,996	16	1,21	83,848	128	85,1	72,4
0,2....	21,207	—27	78,678	27	1,20	82,547	203	85,1	72,2
0,3....	21,089	— 7	77,359	38	1,19	81,259	292	85,2	72,1
0,4....	20,946	—14	76,008	47	1,17	79,933	343	85,3	71,9
0,5....	20,801	—21	74,607	50	1,16	78,569	355	85,4	71,7
0,6....	20,677	— 8	73,179	50	1,14	77,193	356	85,6	71,6
0,7....	20,533	—16	71,704	46	1,12	75,778	318	85,8	71,5
0,8....	20,406	— 5	70,191	37	1,09	74,336	253	86	71,4
0,9....	20,233	— 4	68,610	23	1,06	72,854	147	86,3	71,3
1.....	20,137	0	66,954	0	1,01	71,330	0	–	71,3

TABLEAU VII

Mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde
Coefficient d'interaction à 25°C.

X	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
n_{12}	1,90	1,86	1,85	1,89	1,88	1,88	1,89	1,88	1,86	1,90

calculées à partir de la loi des mélanges idéaux, sauf dans le cas de la constante diélectrique d'excès où nous avons utilisé l'expression de D. DECROOCQ (26) :

$$\varepsilon^{ex} = \varepsilon - (\varepsilon_{DMSO} Y + \varepsilon_{CP}(1-Y))$$

Y étant la fraction en volume de diméthylsulfoxyde dans les mélanges.

I.2.1.2. Discussion

La densité varie linéairement avec la fraction molaire en l'un ou l'autre des constituants du mélange (figure 2). Une telle variation est caractéristique d'interactions faibles entre les molécules de cosolvants au sein des milieux binaires.

Quel que soit le mélange carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde considéré, l'enthalpie de mélange est positive. Cette absorption de chaleur est la résultante de deux effets thermiques antagonistes. D'une part un effet endothermique lié à la déstructuration des solvants purs par dilution et d'autre part un effet exothermique dû aux interactions dipolaires entre les molécules de diméthylsulfoxyde et de carbonate de propylène. L'effet global étant caractérisé par une absorption de chaleur, l'énergie d'interaction DMSO-CP est donc inférieure aux énergies d'interaction DMSO-DMSO et CP-CP. L'absence de groupement donneur de protons dans les molécules de diméthylsulfoxyde et de carbonate de propylène ne permet pas l'existence d'associations fortes par pont hydrogène au sein des mélanges. Les interactions doivent être principalement de type dipôle-dipôle.

La viscosité d'excès est négative, ce qui permet d'affirmer que les mélanges binaires carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde, sont moins visqueux que les mélanges idéaux correspondants. Par addition de diméthylsulfoxyde au carbonate de propylène, on accroît le degré de liberté des molécules. Ce phénomène est confirmé par la variation positive du volume molaire d'excès ainsi que par celle des volumes molaires partiels de chacun des constituants (figure 3). Comme pour les enthalpies d'excès, ces grandeurs sont la résultante de deux effets principaux : un effet d'interaction et un effet dû à la différence de taille des molécules (27).

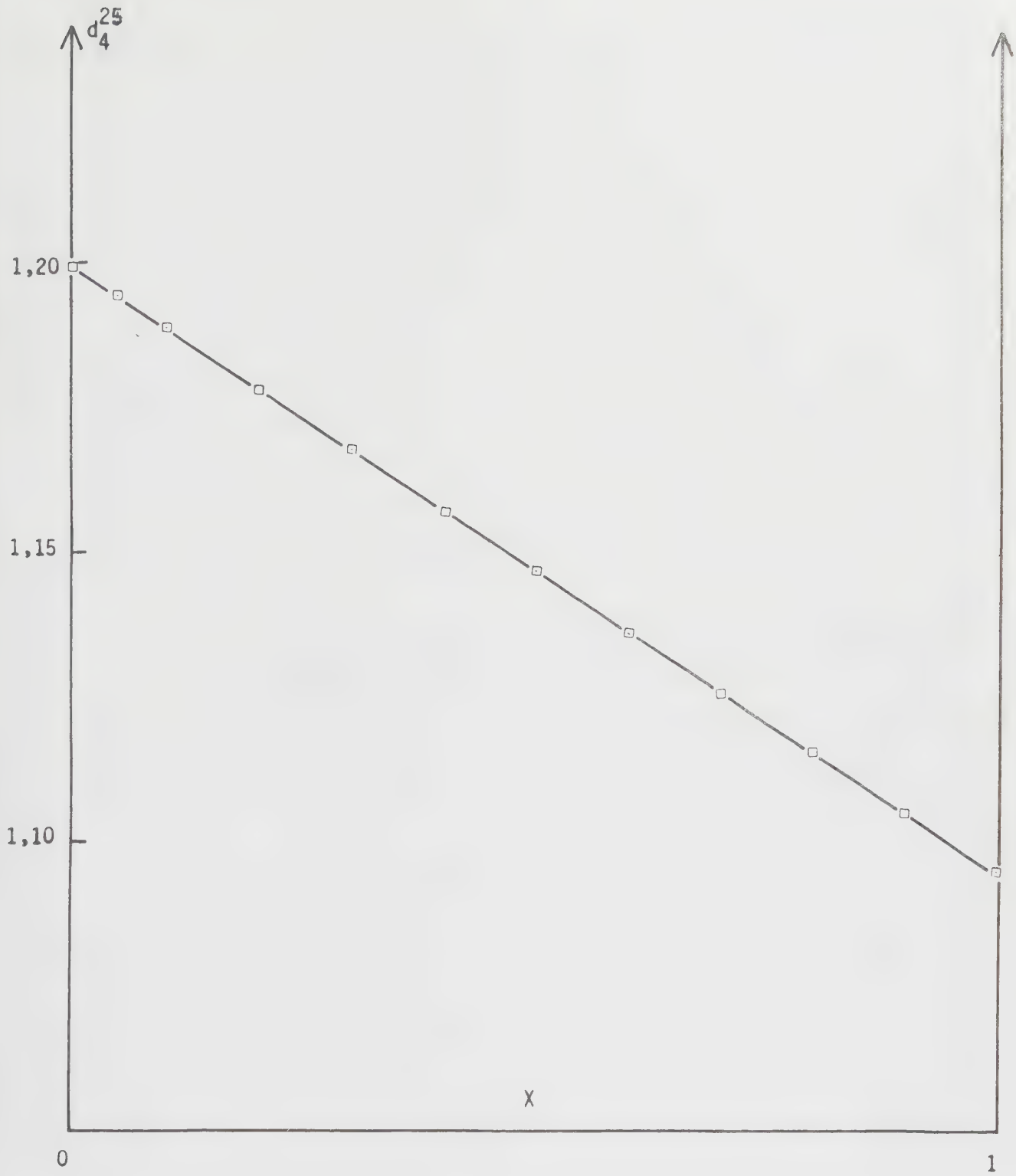


Figure 2 - densité des mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde à 25°C.

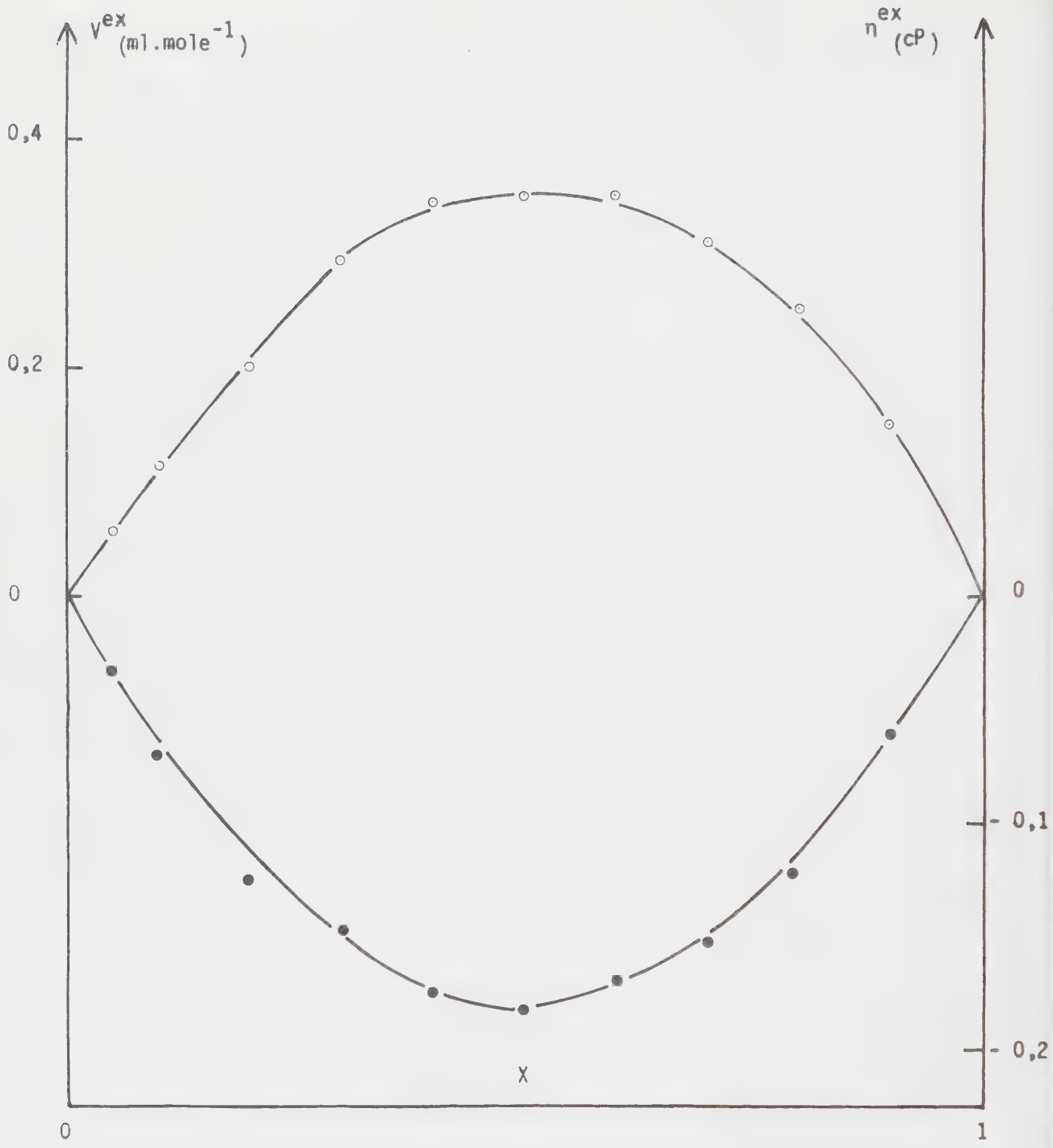


Figure 3 - volume molaire d'excès (○) et viscosité d'excès (●) des mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde à 25°C.

Dans ce cas, il est cependant difficile d'apprécier l'influence de chaque facteur sur la variation du volume molaire. Si l'on applique l'équation de F. DOLEZALEK (28,29) relative à la viscosité pour évaluer le terme d'interaction η_{12} dans ces mélanges, la valeur obtenue est faible et constante pour tous les milieux étudiés (tableau VII). Les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde sont donc caractérisés par des interactions peu importantes entre les molécules de cosolvants.

L'interprétation des phénomènes diélectriques paraît plus complexe. La variation positive de la constante diélectrique d'excès correspondrait à une augmentation de l'orientation des dipôles (bien que le facteur de corrélation g ait tendance à diminuer lorsque la fraction molaire de diméthylsulfoxyde croît). Or une augmentation de volume molaire et une diminution de la viscosité caractérisent généralement un accroissement du désordre des molécules au sein du milieu. Pour préciser ce phénomène, il conviendrait de mesurer les entropies de mélanges correspondantes.

I.2.2. *Rappel des propriétés physiques des mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde*

Les valeurs numériques des principales constantes physiques des mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde sont rassemblées dans les tableaux VIII, IX,X et XI.

1.2.2.1. Propriétés générales

Le méthanol donne par mélange avec le diméthylsulfoxyde une réaction exothermique (figure 4) (30). Les quantités de chaleur dégagées sont relativement peu importantes; l'énergie d'interaction entre les molécules de méthanol et de diméthylsulfoxyde n'est donc que légèrement supérieure à celle existant au sein des solvants purs. La contraction de volume enregistrée lors des mélanges (31) confirme ce résultat (figure 5). D'après les travaux de W. DRINKARD et coll. (32) cette énergie serait due principalement à des interactions dipôle-dipôle et non pas à la formation de pont hydrogène entre les molécules de cosolvants.

TABLEAU VIII

Mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde
Correspondance entre fraction molaire et fractions en poids
et en volume de diméthylsulfoxyde à 20°C.

Fraction molaire X	Fraction en poids W	Fraction en volume Y
0	0	0
0,059	0,133	0,1
0,122	0,253	0,2
0,195	0,370	0,3
0,271	0,475	0,4
0,357	0,575	0,5
0,455	0,670	0,6
0,565	0,760	0,7
0,695	0,848	0,8
0,760	0,888	0,85
0,837	0,926	0,9
0,915	0,963	0,95
1	1	1

TABLEAU IX

Mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde.
Viscosité, densité et volumes molaires à 25°C.
Grandeurs d'excès correspondantes.

X	η (cP)	η^{ex} (cP)	d_4^{25}	d^{ex}	V_M $ml.mole^{-1}$	V^{ex} $ml.mole^{-1}$
0	0,545	0	0,7870	0	40,71	0
0,2	0,705	- 0,14	0,8911	0,042	46,30	- 0,53
0,4	0,942	- 0,20	0,9653	0,055	52,29	- 0,66
0,6	1,212	- 0,23	1,0193	0,047	58,56	- 0,51
0,8	1,581	- 0,16	1,0617	0,028	64,91	- 0,28
1	2,038	0	1,0957	0	71,31	0

TABLEAU X

Mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde

Constante diélectrique et constante diélectrique d'excès à 20°C

X	0	0,059	0,122	0,195	0,271	0,357	0,455	0,565	0,695	0,837	1
ε	34,2	36,9	39,0	41,2	43,2	45,1	47,0	48,4	48,7	48,3	47,1
ε^{ex}	0	1,4	2,2	3,1	3,8	4,4	5,1	5,2	4,2	2,5	0

TABLEAU XI

Enthalpie des mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde à 22°C

X	0	0,136	0,170	0,388	0,444	0,505	0,527	0,662	0,763	0,898	1
ΔH cal.mole^{-1}	0	- 48,5	- 48	- 79	- 83,5	- 88	- 83,5	- 77,5	- 73,5	- 57,5	0

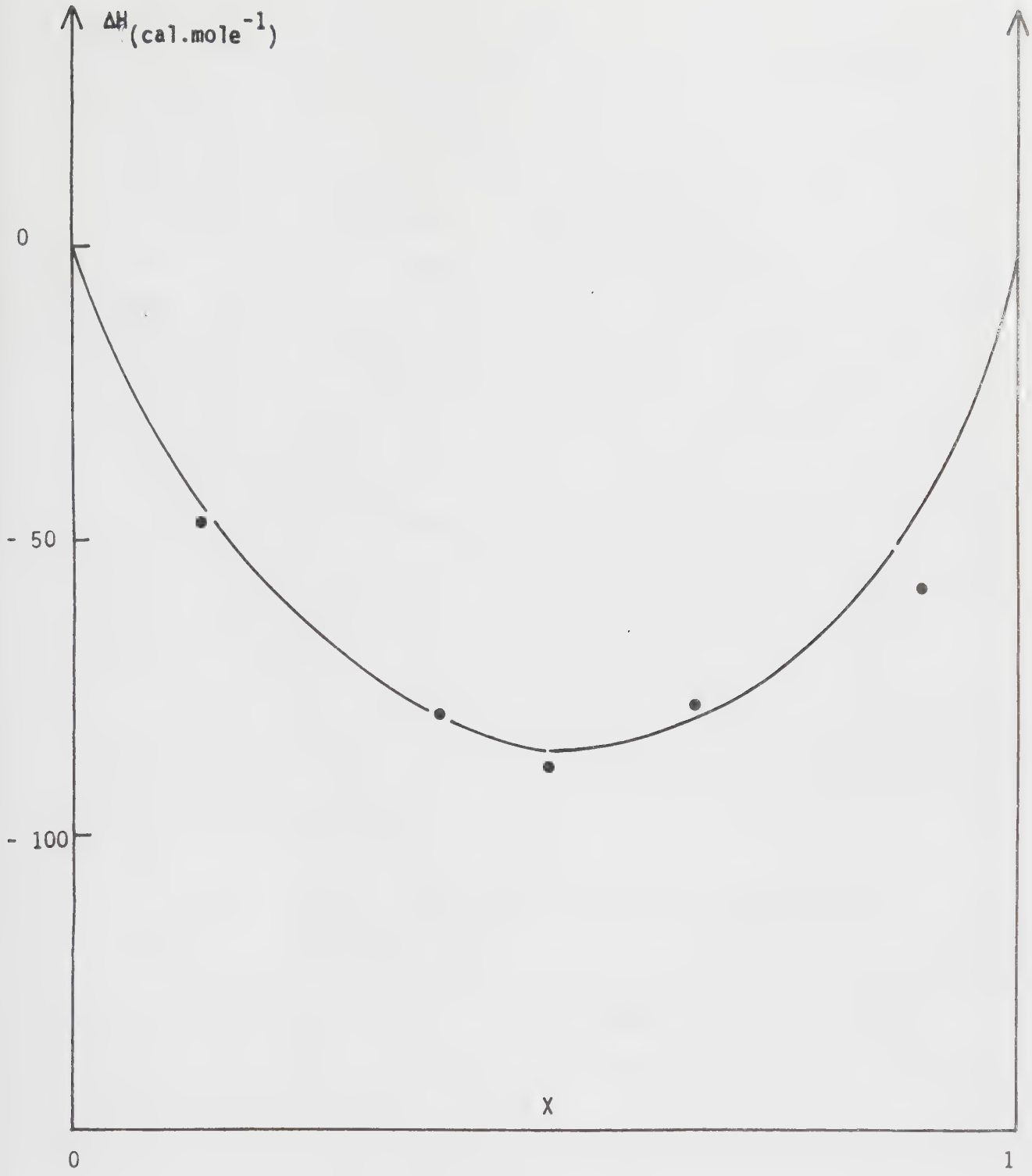


Figure 4 - mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde : enthalpie de mélange à 22°C.

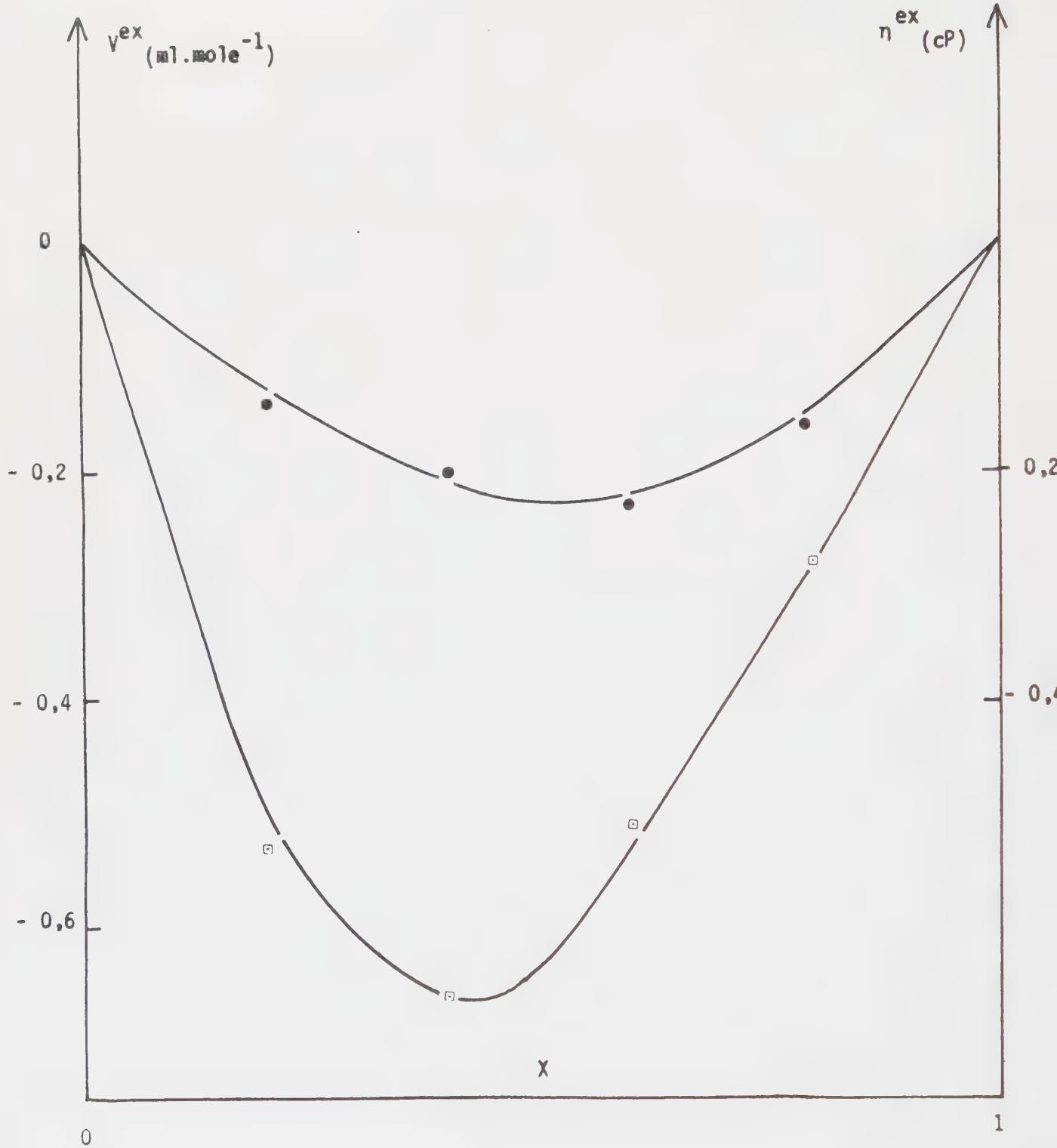


Figure 5 - volume molaire d'excès (□) et viscosité d'excès (●) des mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde à 25°C.

Malgré l'existence de ces forces d'interaction, les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde sont moins visqueux que les mélanges idéaux correspondants (figure 5). Selon R.J. FORT et W.R. MOORE (33), la variation de la viscosité pourrait être expliquée par le fait que l'addition de diméthylsulfoxyde au méthanol détruirait les édifices moléculaires du solvant protique, cette réaction de déstructuration étant suivie de la réaction de formation d'un complexe 1-1 DMSO-MeOH. D'autres auteurs font également intervenir la différence de volume des molécules de cosolvants (34). Comme pour les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde, la valeur numérique du paramètre d'interaction η_{12} obtenu à partir de l'équation de F. DOLEZALEK est faible et reste constante quelle que soit la composition du milieu mixte considéré (33).

La constante diélectrique des mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde a été mesurée par J.C. HALLE et coll. (tableau X) (35). La fonction d'excès correspondante déterminée par la formule de D. DECROOCQ (26) varie de façon positive, ce qui signifie qu'il y a augmentation de l'orientation des dipôles des molécules de cosolvants. Comme toutes les grandeurs d'excès, cette fonction présente un extremum pour le mélange équimoléculaire.

L'ensemble de ces résultats permet donc d'affirmer que les forces d'interaction entre les molécules de méthanol et de diméthylsulfoxyde ne sont pas très importantes. Il en résulte que la stabilité du complexe DMSO-MeOH est relativement faible.

I.2.3. *Rappel des propriétés physiques des mélanges eau-diméthylsulfoxyde*

Les propriétés physiques des mélanges eau-diméthylsulfoxyde ont été l'objet de nombreux travaux (36 à 60). Nous avons groupé dans les tableaux XII, XIII et XIV les valeurs numériques des principales constantes physiques mesurées dans ces mélanges.

I.2.3.1. Propriétés générales

La viscosité, la densité, la constante diélectrique et l'indice de réfraction (figure 6) (43,46) présentent un écart positif par rapport à la loi de RAOULT, ce qui laisse supposer un degré d'association plus

TABLEAU XII

Mélanges eau-diméthylsulfoxyde
Correspondance entre fraction molaire et fractions en poids
et en volume de diméthylsulfoxyde à 25°C.

Fraction molaire X	Fraction en poids W	Fraction en volume Y
0	0	0
0,025	0,1	0,088
0,055	0,2	0,178
0,09	0,3	0,270
0,133	0,4	0,366
0,188	0,5	0,464
0,257	0,6	0,574
0,350	0,7	0,687
0,480	0,8	0,797
0,675	0,9	0,901
0,814	0,95	0,952
0,911	0,978	0,979
1	1	1

TABLEAU XIII

Mélanges eau-diméthylsulfoxyde
Viscosité, densité, indice de réfraction
et constante diélectrique à 25°C.

X	η (cP)	d	n	ε
0	0,898	0,9971	1,3330	78,54
0,025	1,110	1,0102	1,3461	78
0,055	1,382	1,0238	1,3607	77,4
0,09	1,748	1,0388	1,3757	76,8
0,133	2,232	1,0537	1,3911	76
0,188	2,854	1,0693	1,4075	74,9
0,257	3,467	1,0826	1,4232	72,9
0,350	3,764	1,0927	1,4385	69,7
0,480	3,449	1,0983	1,4525	64,7
0,675	2,708	1,0990	1,4648	57,4
1	2,003	1,0956	1,4765	46,35

TABLEAU XIV

Mélanges eau-diméthylsulfoxyde

Enthalpie, enthalpie libre et entropie de mélange à 25°C.

Enthalpies molaires partielles des deux cosolvants.

X	ΔH cal.mole^{-1}	ΔG cal.mole^{-1}	$T\Delta S$ cal.mole^{-1}	$\overline{\Delta H}^{sol}_{H_2O}$ cal.mole^{-1}	$\overline{\Delta H}^{sol}_{DMSO}$ cal.mole^{-1}
0	0	0	0	0	- 4328
0,1	- 352	- 157	195	- 121	- 3334
0,2	- 558	- 243	315	- 292	- 2146
0,3	- 650	- 298	352	- 542	- 1202
0,4	- 655	- 315	340	- 865	- 532
0,5	- 600	- 301	299	-1114	- 221
0,6	- 504	- 265	239	-1263	- 70
0,7	- 385	- 214	171	-1347	- 61
0,8	- 256	- 151	105	-1360	- 38
0,9	- 125	- 85	40	-1357	- 35
1	0	0	0	-1280	0

élevé dans les mélanges que dans les solvants purs. Les contractions de volume enregistrées lors du mélange de ces cosolvants (38) sont accompagnées d'un important dégagement de chaleur (figure 7) (41); les interactions entre les molécules d'eau et de diméthylsulfoxyde sont donc très fortes. Ces interactions ne sont pas uniquement de type dipôle-dipôle ou partiellement ioniques comme certains auteurs l'ont prétendu (56); divers travaux (51,61) ont en effet mis en évidence la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et de diméthylsulfoxyde.

Pour étudier la formation de "complexes" entre molécules de cosolvants au sein des mélanges binaires, J.A. GEDDES (62) a montré que la connaissance de la position des points de plus grande déviation par rapport à l'idéalité était d'un très grand intérêt; à la température de 25°C, les principales fonctions thermodynamiques relatives aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde présentent un maximum de déviation pour des mélanges voisins de la fraction molaire en solvant organique X = 0,33. Malgré l'existence de cette caractéristique, J.J. LINDBERG et J. KENTTÄMAA (47) estiment qu'il n'existe pas de composé défini au sein de ces mélanges; ils retiennent cependant la possibilité de formation d'agrégats moléculaires qui seraient principalement du type $(2H_2O\text{-}1DMSO)_n$ et dont la structure spatiale s'apparenterait à des chaînes. Ces édifices sont thermolabiles ainsi que le montrent les variations d'intensité et de position du maximum de viscosité en fonction de la température. Il semble cependant, compte tenu des résultats de J.A. GLASEL (63) relatifs à des mesures de relaxation magnétique, que les mélanges riches en eau soient caractérisés, à la température ambiante, non seulement par des associations de type 2-1, mais aussi par des associations de type 3-1. Les travaux de cet auteur révèlent l'importance de la technique expérimentale de mesure utilisée pour mettre en évidence la présence d'un ou de plusieurs complexes en solution.

Afin d'interpréter plus précisément l'évolution des interactions spécifiques soluté-solvant en fonction de la structure du milieu (chapitre V), nous complèterons ci-après cette analyse des propriétés physiques des mélanges eau-diméthylsulfoxyde par une étude plus approfondie des mélanges très riches en eau d'une part et des mélanges riches en diméthylsulfoxyde d'autre part.

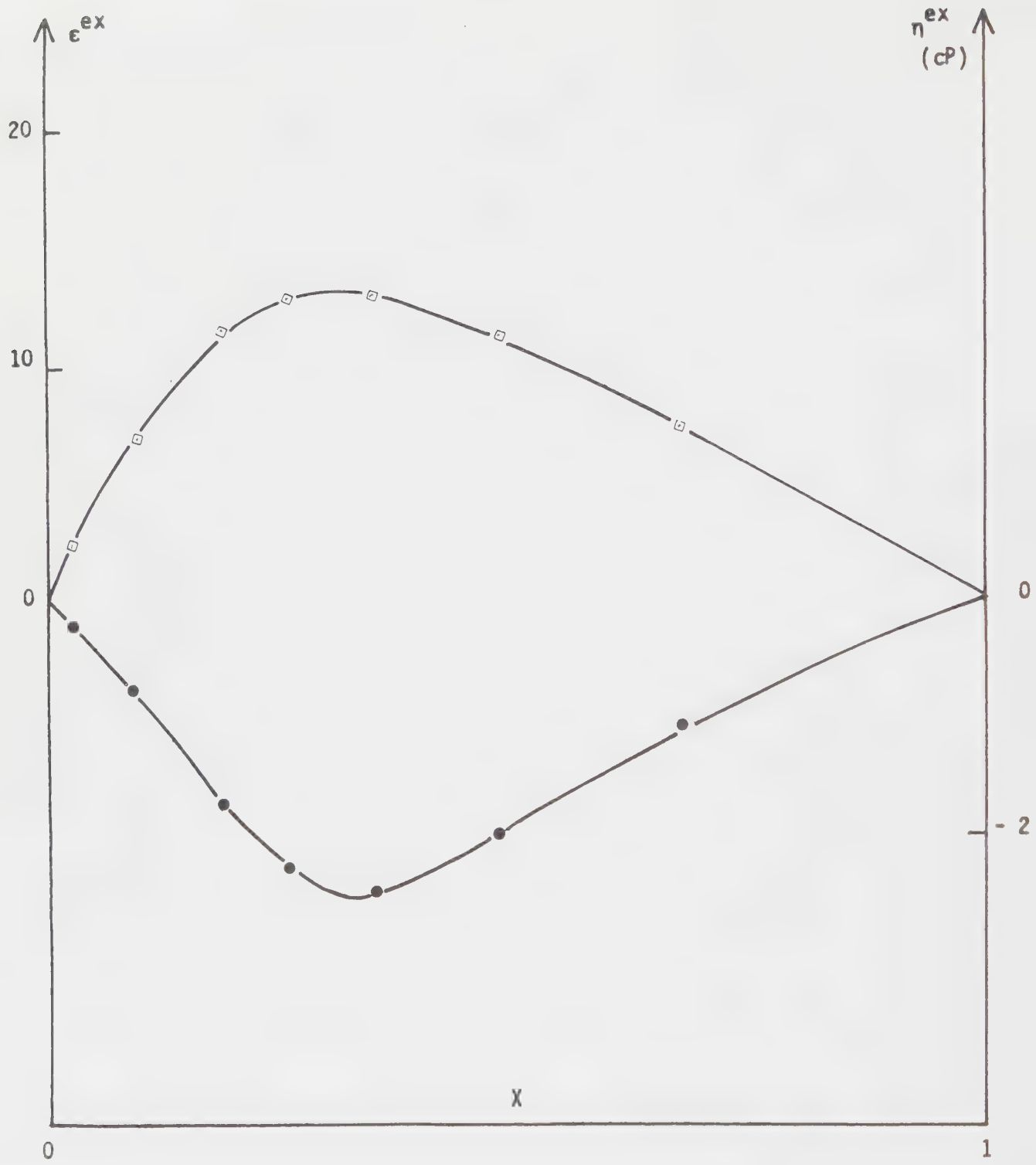


Figure 6 - constante diélectrique d'excès (□) et viscosité d'excès (●) des mélanges eau-diméthylsulfoxyde à 25°C.

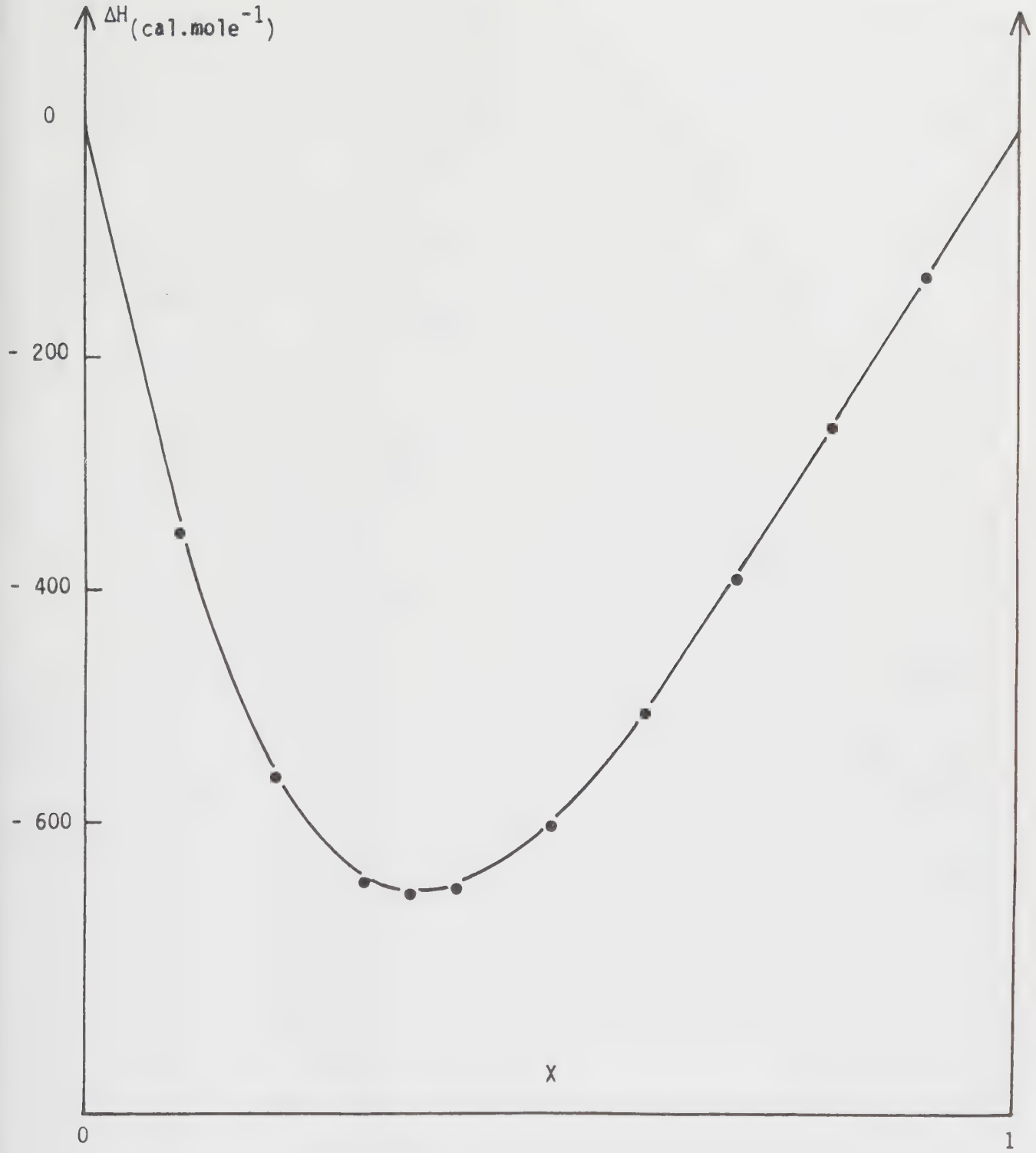


Figure 7 - mélanges eau-diméthylsulfoxyde : enthalpie de mélange à 25°C

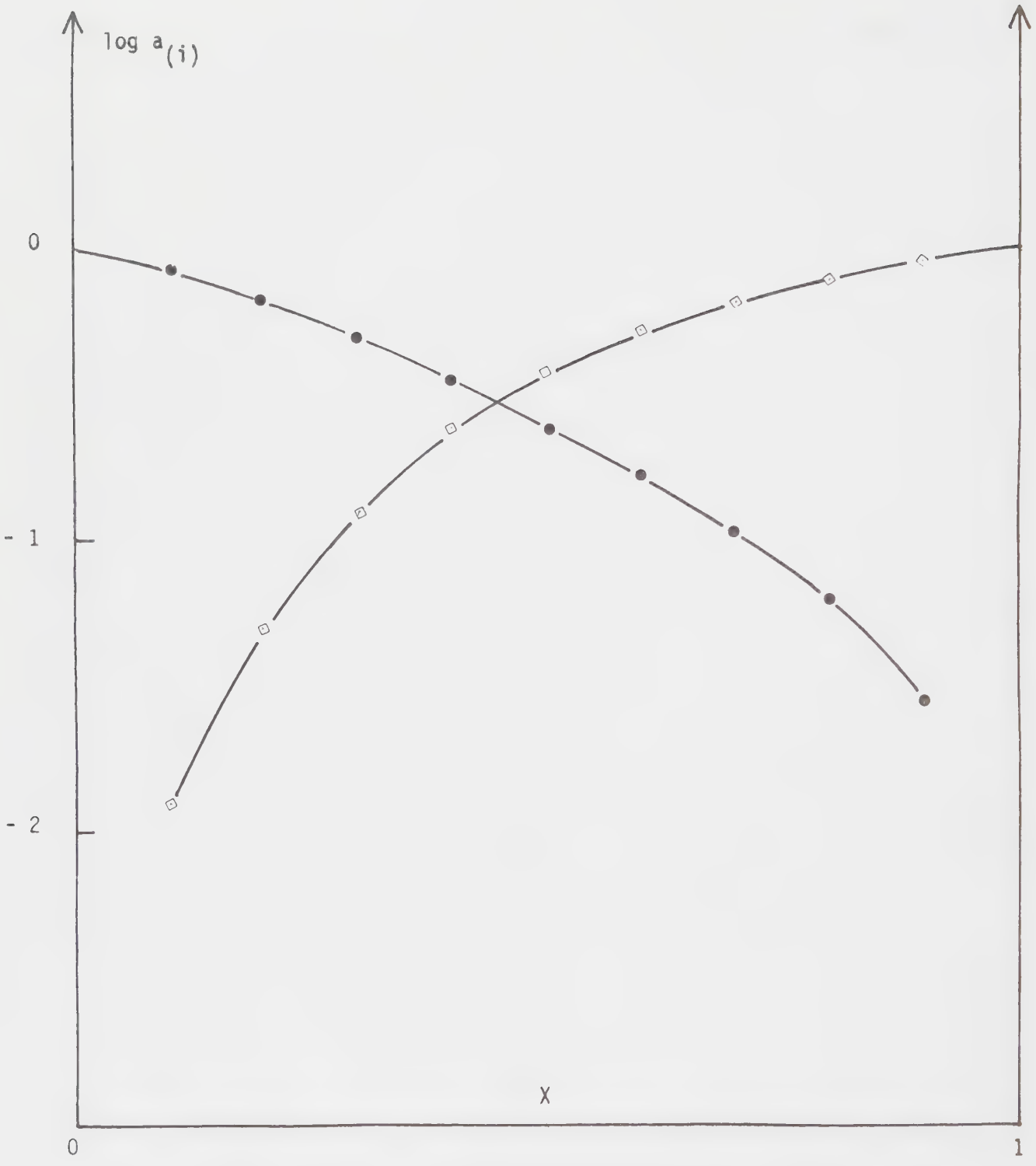


Figure 8 - activité des constituants des mélanges eau-diméthylsulfoxyde
eau (●); diméthylsulfoxyde (□).

I.2.3.2. Les mélanges très riches en eau ($0 < X < 0,1$)

J.P. MOREL (64) a calculé le volume molaire partiel de chaque constituant des mélanges binaires eau-diméthylsulfoxyde à partir des masses volumiques mesurées par J.M.G. COWIE et P.M. TOPOROWSKI (42). L'examen de la figure 9 montre que pour le diméthylsulfoxyde l'expression $\overline{V}-V^{o}$ passe par un minimum pour une fraction molaire en solvant organique voisine de 0,08 ($\overline{V}$ étant le volume molaire partiel du diméthylsulfoxyde dans les mélanges, V_o le volume molaire du diméthylsulfoxyde à l'état pur). Le volume molaire du composé organique dans l'eau à dilution infinie est bien inférieur à celui du liquide pur, ce qui rappelle le comportement des hydrocarbures en solution aqueuse (65). Se référant aux travaux de G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA (65) sur les mélanges eau-hydrocarbure et à l'hypothèse de H.S. FRANK et W.Y. WEN (4) sur la stabilisation de la structure de type glace de l'eau par les groupements non polaires des molécules organiques, J.P. MOREL suppose que les radicaux méthyle du diméthylsulfoxyde stabilisent la structure liée de l'eau, alors que les groupements polaires doivent agir sur les molécules d'eau libres. La faible dimension des radicaux hydrocarbonés intervenant dans la molécule de diméthylsulfoxyde provoque un extremum peu marqué de la différence $\overline{V}-V^{o}$. Les résultats expérimentaux de G.J. SAFFORD et coll. (51) relatifs à la diffusion des neutrons lents par les mélanges eau-diméthylsulfoxyde viennent corroborer cette interprétation. L'absence de modification importante du spectre infrarouge de l'eau contenant de petites quantités de soluté organique a conduit d'autres auteurs (53) à émettre l'hypothèse d'un "piégeage" des molécules de diméthylsulfoxyde par celles de l'eau. Ce pouvoir "promoteur de structure" du diméthylsulfoxyde n'est cependant pas admis par tous les chercheurs. D.D. MacDONALD et coll. (66) pensent au contraire que ce solvant aprotique, même en faible teneur dans l'eau, est un "briseur de structure".

I.2.3.3. Les mélanges riches en diméthylsulfoxyde ($0,6 < X < 1$)

La variation de l'enthalpie de mélange (ΔH^{M}) avec la composition des milieux mixtes eau-diméthylsulfoxyde est linéaire dans tout le domaine riche en solvant organique (47). Les valeurs constantes des enthalpies

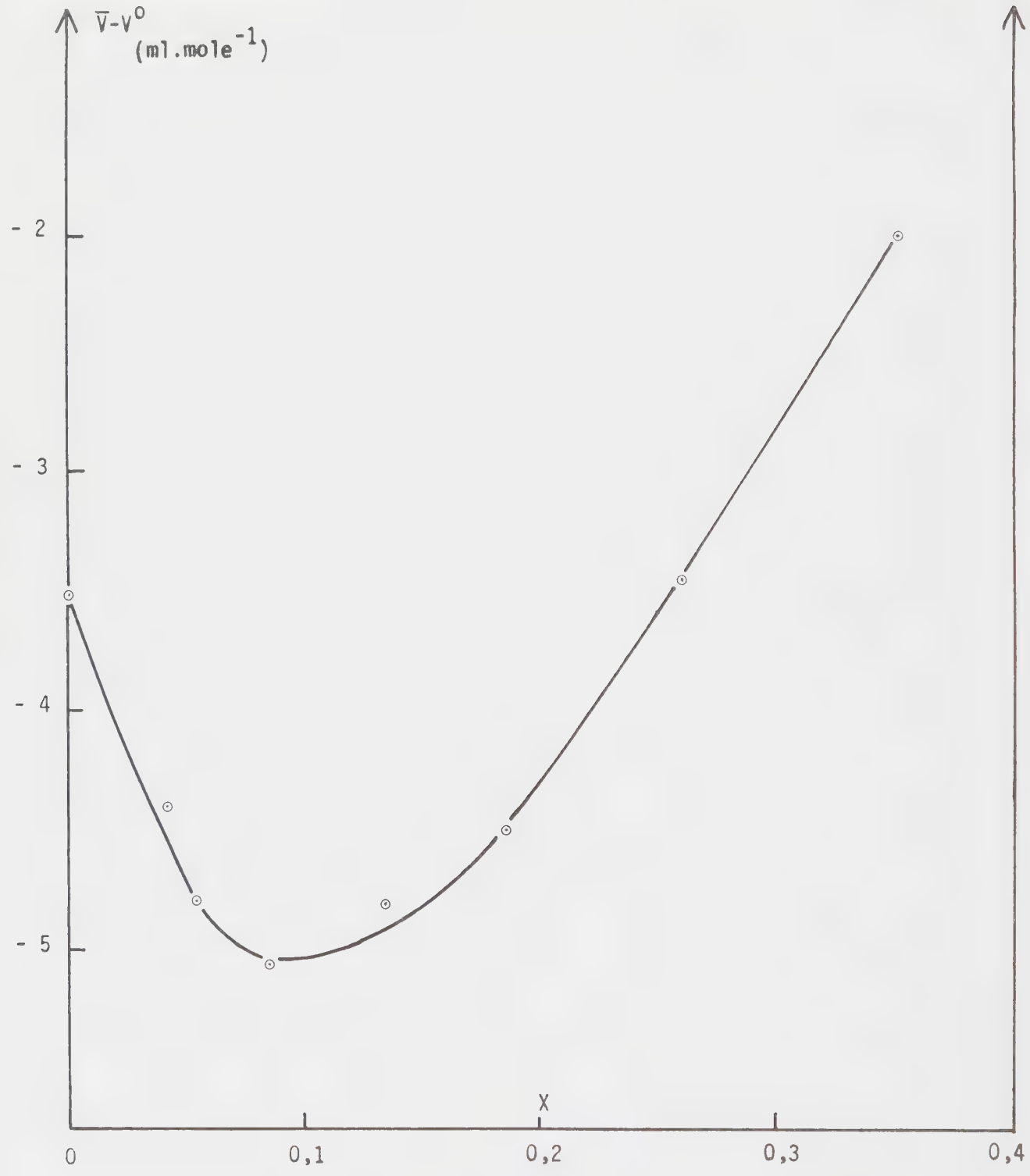


Figure 9 - volume molaire partiel du diméthylsulfoxyde dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en eau.

molaires partielles de l'eau et du diméthylsulfoxyde dans ces mélanges ($\Delta H^M_{H_2O} \simeq -1400$ cal.mole^{-1} ; $\Delta H^M_{DMSO} \simeq 0$ cal.mole^{-1}) ont conduit J.J. LINDBERG et J. KENTTÄMAA à envisager le processus suivant : l'eau ajoutée au diméthylsulfoxyde n'altère guère les structures existant dans le solvant aprotique pur, la contribution de l'eau à ΔH^M pouvant être interprétée comme la différence entre les énergies de liaison H_2O-H_2O et H_2O-DMSO (67). Les travaux de E.A. SYMONS (63) ainsi que ceux de D.D. MacDONALD et J.B. HYNE (69) semblent confirmer cette interprétation. Cependant, pour expliquer la valeur maximum de $-\Delta H^{sol}_{H_2O}$ correspondant au mélange $X_{DMSO} = 0,8$, F. RALLO (41) émet l'hypothèse d'une déstructuration des cycles du diméthylsulfoxyde par addition d'eau. L'analyse de cet auteur est basée sur le fait que l'addition d'un donneur de proton briserait la structure cyclique du solvant aprotique (22,47) pour former des agrégats linéaires. Pour des faibles concentrations en eau ($0,9 < X_{DMSO} < 1$), l'interprétation des spectres infrarouges conduit à l'existence de "complexes" 1.2 comprenant une molécule d'eau liée par pont hydrogène à deux molécules de solvant (53).

L'examen des propriétés physiques des mélanges eau-diméthylsulfoxyde révèle la complexité structurale de ces milieux mixtes. L'interprétation des phénomènes est rendue d'autant plus difficile que la présence de solutés ioniques peut modifier les associations. En effet, parmi les ions utilisés couramment comme support, les cations Li^+ et $(Bu)_4N^+$ sont des ions promoteurs de structure (70) alors que $(Et)_4N^+$ et l'anion ClO_4^- sont des ions briseurs de structure (71,72,73). La principale caractéristique physique des mélanges eau-diméthylsulfoxyde est l'existence de très fortes interactions entre les molécules d'eau et de diméthylsulfoxyde.

I.2.4. Conclusion

L'analyse des principales propriétés physiques des mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde, méthanol-diméthylsulfoxyde et eau-diméthylsulfoxyde montre que :

. Malgré le moment dipolaire élevé des molécules de diméthylsulfoxyde et de carbonate de propylène, les mélanges correspondants sont assimilables à des milieux pratiquement idéaux.

. Dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde les interactions entre les molécules de cosolvants sont légèrement plus fortes que celles existant au sein des solvants purs.

. Les mélanges eau-diméthylsulfoxyde sont caractérisés par de très fortes interactions entre les molécules d'eau et de diméthylsulfoxyde. L'évolution des propriétés physiques en fonction de la composition du milieu conduit à distinguer trois zones :

- mélanges très riches en eau $0 < X < 0,1$
- mélanges riches en diméthylsulfoxyde $0,6 < X < 1$
- mélanges intermédiaires $0,1 < X < 0,6$

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES PHENOMENES DE SOLVATATION

Dans chaque solvant, les équilibres chimiques ont des caractéristiques particulières. Non seulement les constantes des équilibres acide-base, d'oxydo-réduction et de formation de complexe peuvent changer lorsque l'on passe d'un solvant à un autre, mais encore des espèces chimiques stables dans l'eau sont inexistantes dans d'autres solvants et réciproquement.

Considérons à titre d'exemple la dissociation d'un complexe MA dans un solvant S selon la réaction :

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

caractérisée par la constante d'équilibre $K = \dfrac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA}}$

Cet équilibre de dissociation est la résultante de deux phénomènes :

. d'une part l'ionisation plus ou moins marquée de la liaison MA sous l'action du solvant (solvolyse)

$$MA \rightleftharpoons M^{+-}A$$

. d'autre part la dissociation de la paire d'ions qui est uniquement fonction de la constante diélectrique du milieu

$$M^{+-}A \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

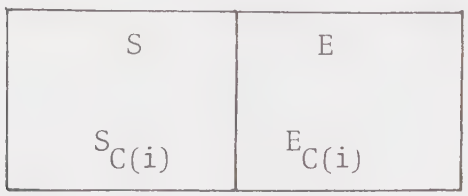
La valeur numérique de la constante K dépend donc des affinités relatives du solvant pour les espèces M^+, A^- et MA ainsi que du pouvoir diélectrique du milieu qui agit sur la liberté relative des ions présents.

Le nombre de solvants purs utilisés comme milieux réactionnels est déjà grand. Ce nombre peut être multiplié à l'infini en utilisant des mélanges dont l'intérêt est de faire varier les propriétés de façon continue.

Pour éviter de refaire dans le cas de chaque solvant une chimie aussi importante que celle décrite dans l'eau, certains auteurs ont essayé de prévoir les réactions dans ces milieux à partir de celles connues dans l'eau en introduisant un paramètre qui tient compte globalement des interactions soluté-solvant.

II.1. Définition du coefficient d'activité de transfert

Soit un soluté i dissous dans deux phases E et S en équilibre



$^{S}C_{(i)}$ et $^{E}C_{(i)}$ étant les molarités du soluté i dans chacun des solvants, à l'équilibre. Le potentiel chimique de i est identique dans les deux phases en équilibre.

Dans le solvant S, le potentiel chimique de i est donné par la relation :

$$\mu(i) = {}^{S}\mu^{o}_{(i)} + RT \text{ Ln } {}^{S}C_{(i)}{}^{S}Y_{(i)} \qquad (1)$$

$^{S}\mu^{o}_{(i)}$ est le potentiel chimique standard de i dans le solvant S, c'est-à-dire le potentiel chimique d'une solution idéale de i molaire. $^{S}Y_{(i)}$ est le coefficient d'activité de i, qui représente les écarts de la solution réelle par rapport à l'idéalité; ces écarts sont dus aux interactions s'exerçant entre les molécules du soluté i au sein du solvant S.

Pour l'espèce i dissoute dans le solvant S, il est possible de choisir un autre état standard, par exemple $^{E}\mu^{o}_{(i)}$, qui est le potentiel chimique standard d'une solution idéale, molaire, du soluté i dans le solvant E. La relation (1) devient alors :

$$\mu(i) = {}^{E}\mu^{o}_{(i)} + RT \text{ Ln } {}^{S}C_{(i)}.{}^{S}Y_{(i)}.{}^{E}\Gamma^{S}_{(i)} \qquad (2)$$

L'état standard ayant été modifié, le paramètre ${}^{E}\Gamma^{S}_{(i)}$ introduit rend compte de l'effet de changement de milieu sur l'activité de l'espèce i.

Dans le solvant E le potentiel chimique est :

$$\mu(i) = {}^{E}\mu^{o}_{(i)} + RT \text{ Ln } {}^{E}C(i)\,{}^{E}Y(i) \qquad (3)$$

${}^{E}C(i).{}^{E}Y(i)$ et ${}^{S}C(i).{}^{S}Y(i)$ sont les activités de i à l'équilibre respectivement dans les solvants E et S.

Les équations (2) et (3) conduisent à :

$${}^{E}\Gamma^{S}_{(i)} = \frac{{}^{E}a(i)}{{}^{S}a(i)}$$

Le paramètre ainsi défini traduit quantitativement les interactions du milieu solvant sur les molécules de soluté. Selon les auteurs il porte un nom différent : coefficient de distribution (74), coefficient d'activité dégénéré (75), effet de milieu (76), effet primaire de milieu (77). Nous avons adopté la dénomination "coefficient d'activité de transfert de l'espèce i, du solvant E au solvant S".

Si ${}^{E}\Gamma^{S}_{(i)}$ est inférieur à l'unité, l'espèce dissoute i est plus solvatée dans le solvant S que dans le solvant E et réciproquement.

Une autre grandeur intéressante est l'enthalpie libre standard de transfert notée $\Delta G^{o}_{t}(i)$, qui est la différence des potentiels chimiques standard de la substance i dans le solvant S d'une part et le solvant E d'autre part. Elle s'exprime simplement en fonction du coefficient d'activité de transfert par la relation :

$$\Delta G^{o}_{t}(i) = {}^{S}\mu^{o}_{(i)} - {}^{E}\mu^{o}_{(i)} = RT \text{ Ln } {}^{E}\Gamma^{S}_{(i)}$$

$\Delta G^{o}_{t}(i) > 0$: l'espèce i est plus solvatée dans le solvant E que dans le solvant S.

$\Delta G^{o}_{t}(i) < 0$: l'espèce i est plus solvatée dans le solvant S que dans le solvant E.

II.2. Méthodes générales d'évaluation du coefficient d'activité de transfert

II.2.1. *Cas des solutés électriquement neutres*

Compte tenu de la définition du paramètre ${}^{E}_{T}{}^{S}_{(i)}$, le coefficient d'activité de transfert d'un soluté i électriquement neutre (molécule, électrolyte) peut être évalué :

- soit par la détermination de l'enthalpie libre standard de transfert de i entre les solvants E et S,
- soit par la mesure des activités de i dans chacun des solvants lorsque le potentiel chimique de cette espèce est identique dans les deux phases.

Dans le cas de composés non électrolytes, c'est la méthode relative à la mesure des activités du soluté i dans les deux solvants entre lesquels s'effectue le transfert qui est la plus utilisée. Des techniques classiques permettent en effet de mesurer les activités : pressions de vapeur, solubilités et coefficients de partage (cf.II.3.1.).

II.2.2. *Cas des ions individuels*

Comme toute caractéristique ionique, le potentiel chimique d'un ion ne peut être déterminé de façon rigoureuse car il n'est pas possible d'introduire un ion seul en solution. Toute donnée expérimentale relative à une solution d'électrolyte traduit une contribution des propriétés de deux ions de charges opposées. Pour évaluer le coefficient d'activité de transfert d'un ion individuel entre deux solvants E et S, il est nécessaire de formuler une hypothèse relative à l'enthalpie libre de transfert de certains ions. Les principales hypothèses proposées sont les suivantes :

II.2.2.1. Hypothèse de BORN

M. BORN (78) fut le premier auteur à tenter de calculer l'énergie de solvatation des ions en solution. Dans la théorie de cet auteur, l'ion est une particule sphérique au sein d'un milieu diélectrique homogène.

Considérant que l'enthalpie libre de solvatation d'un ion dans un solvant est uniquement d'origine électrostatique, M. BORN aboutit à la relation :

$$\Delta G^{o}_{solv.}(i) = - \frac{Ne^2 Z}{2r} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

Ze étant la charge de l'ion i considéré, r son rayon
ε la constante diélectrique du milieu
N le nombre d'AVOGADRO.

Par la suite, cette expression fut reprise et modifiée par W.M. LATIMER et coll. (79).

II.2.2.2. Hypothèse de PLESKOV

V.A. PLESKOV (80) admet que les cations alcalins monovalents, peu polarisables et volumineux tels Rb^+ et Cs^+ ont une enthalpie libre standard de transfert sensiblement nulle. Le potentiel normal du couple $Rb(s)/Rb^+$ peut alors servir de potentiel de référence dans tous les solvants.

II.2.2.3. Hypothèse d'ISMAILOV

N.A. ISMAILOV (81) considère des couples de cations, par exemple H^+ et M^+ dont il mesure la différence d'enthalpie libre standard de solvatation $\Delta G^{o}_{solv.}(H^+) - \Delta G^{o}_{solv.}(M^+)$ dans chacun des solvants E et S par des moyens appropriés (mesure de f.e.m. de piles du type $Pt(s)/H_2(g),H^+/M^+/M(s)$).

La connaissance de la valeur de cette expression dans chacun des solvants E et S permet alors la détermination de la quantité

$$\Delta G^{o}_{t}(H^+) - \Delta G^{o}_{t}(M^+) = \left[{}^{S}\Delta G^{o}_{solv.}(H^+) - {}^{S}\Delta G^{o}_{solv.}(M^+) \right] - \left[{}^{E}\Delta G^{o}_{solv.}(H^+) - {}^{E}\Delta G^{o}_{solv.}(M^+) \right]$$

Lorsque le rayon cristallographique du cation M^+ tend vers l'infini, cette quantité tend vers $\Delta G^{o}_{t}(H^+)$ puisque la solvatation d'un ion de rayon infini peut être considérée comme nulle. Par extrapolation des mesures effectuées pour différents cations M^+, on obtient donc $\Delta G^{o}_{t}(H^+)$ puis de proche en proche les coefficients d'activité de transfert d'autres cations et anions.

II.2.2.4. Hypothèse de GRUNWALD

Les coefficients d'activité de transfert de deux ions volumineux, de structure voisine, sont égaux (82,83).

Pour mettre en oeuvre cette hypothèse, E. GRUNWALD a choisi comme système de référence le couple anion tétraphénylborate, cation tétraphénylarsonium ($B\phi_4^-/As\phi_4^+$).

Soit K_s^E et K_s^S les produits de solubilité de ce sel dans les solvants E et S. Il existe entre ces deux constantes d'équilibre la relation :

$$K_s^E = K_s^S . {}^{E}\Gamma^{S}_{As\phi_4^+} . {}^{E}\Gamma^{S}_{B\phi_4^-}$$

soit selon l'hypothèse proposée

$${}^{E}\Gamma^{S}_{As\phi_4^+} = {}^{E}\Gamma^{S}_{B\phi_4^-} = \left(\frac{K_s^E}{K_s^S}\right)^{1/2}$$

II.2.2.5. Hypothèse de STREHLOW

H. STREHLOW (84) considère que pour une réaction redox simple du type

$$red \rightleftharpoons ox^+ + e$$

Le potentiel normal du couple est indépendant du solvant si :

- le réducteur et l'oxydant ont une symétrie voisine de la sphère et un rayon aussi grand que possible;
- la réaction redox n'entraîne pas de changement de symétrie;
- l'équilibre est atteint rapidement à l'électrode de platine avec un courant d'échange élevé;
- la solubilité des espèces oxydante et réductrice est suffisante dans les divers solvants étudiés.

H. STREHLOW a retenu en fonction de ces critères les couples ferrocène-ferricinium ($Fc-Fc^+$) et cobaltocène-cobalticinium.

Il existe un certain nombre d'autres hypothèses que nous n'avons pas développées. Cette multiplicité des hypothèses employées rend souvent difficile la comparaison des divers résultats; c'est pourquoi, certains auteurs ont récemment préconisé l'emploi généralisé de l'une ou l'autre d'entres elles (85,86) et principalement celle de E. GRUNWALD lorsque le solvant de référence est l'eau. En ce qui nous concerne, nous avons adopté comme hypothèse de travail dans tous les solvants celle de H. STREHLOW relative au couple ferrocène-ferricinium, essentiellement pour des facilités de mesure.

II.3. Techniques expérimentales de mesure des coefficients d'activité de transfert

Les techniques expérimentales de mesure des coefficients d'activité de transfert des espèces ioniques et moléculaires sont relativement nombreuses et variées. Nous nous contenterons donc d'exposer ici quelques unes des méthodes classiques utilisées au cours de ce travail.

II.3.1. Cas des solutés électriquement neutres

II.3.1.1. Méthode des solubilités

Soit un solide s en équilibre avec sa solution saturée, dans le solvant E d'une part et dans le solvant S d'autre part. Le potentiel chimique du soluté i dissous à saturation est alors le même dans chacune des deux phases liquides à condition cependant que les solvants E et S ne donnent pas de complexe avec le solide s. Dans ces conditions, pour obtenir la valeur du coefficient d'activité de transfert du soluté i de E à S, il suffit de mesurer les activités de i dans les deux phases. Ainsi, dans le cas de composés peu solubles dans les solvants E et S, le rapport des solubilités est en première approximation égal au coefficient d'activité de transfert.

II.3.1.2. Méthode des coefficients de partage

Soit un solvant T non miscible aux solvants E et S

E	T	S
$E_{C(i)}$	$T_{C(i)}$	$S_{C(i)}$

$E_{C(i)}$, $T_{C(i)}$ et $S_{C(i)}$ sont les molarités du soluté i dans chacun des solvants, à l'équilibre.

Le potentiel chimique du soluté i est alors le même dans chacune des trois phases E,T et S.

Par définition on appelle constante de partage du soluté i $P^E_T(i)$ entre les solvants E et T, le rapport

$$\frac{E_{a(i)}}{T_{a(i)}}$$, soit, pour une solution suffisamment diluée,

$$P^E_T(i) = \frac{E_{C(i)}}{T_{C(i)}} .$$

Entre les solvants S et T on définit une constante de partage analogue :

$$P^S_T(i) = \frac{S_{a(i)}}{T_{a(i)}}$$

Compte tenu de la définition du coefficient d'activité de transfert d'un soluté i entre deux solvants E et S :

$$E\Gamma^S_i = \frac{E_{a_i}}{S_{a_i}}$$

on a

$$E\Gamma^S_i = \frac{E_{a_i}}{S_{a_i}} = \frac{E_{a_i}}{T_{a_i}} \cdot \frac{T_{a_i}}{S_{a_i}} = \frac{P^E_T(i)}{P^S_T(i)}$$

La connaissance des constantes de partage $P_T^E(i)$ et $P_T^S(i)$ permet donc d'accéder au coefficient d'activité de transfert du soluté i du solvant E au solvant S.

Au cours de ce travail nous avons utilisé d'autres techniques expérimentales de mesure des coefficients d'activité de transfert de solutés électriquement neutres. Ces méthodes, dont l'application n'est pas aussi générale que celles dont nous venons de décrire les principes, seront précisées dans chaque cas particulier.

II.3.2. Cas des ions individuels

Comme nous l'avons précisé plus haut, nous avons adopté, pour exprimer nos résultats expérimentaux, l'hypothèse de H. STREHLOW relative au couple ferrocène-ferricinium.

II.3.2.1. Les cations

Considérons un cation électroactif M^+ dont on désire évaluer le coefficient d'activité de transfert, d'un solvant E à un solvant S.

Dans chacun des solvants E et S on réalise la pile :

$$Pt(s)/Fc,Fc^+\ A^-,\ A^-\ M^+\ /\ M(s)$$

Soit ΔE^{oE} et ΔE^{oS} les forces électromotrices standard de cette pile respectivement dans les solvants E et S.

$$\Delta E^{oE} = E^{oE}_{M(s)/M^+} - E^{oE}_{Fc/Fc^+}$$

et

$$\Delta E^{oS} = E^{oS}_{M(s)/M^+} - E^{oS}_{Fc/Fc^+}$$

$E^o_{M(s)/M^+}$ et E^o_{Fc/Fc^+} étant les potentiels normaux des couples $M(s)/M^+$ et Fc/Fc^+ dans le solvant considéré.

Si l'on admet que le potentiel normal du couple ferrocène-ferricinium est indépendant du milieu solvant, on a alors :

$$\Delta E^{oS} - \Delta E^{oE} = E^{oS}_{M(s)/M^+} - E^{oE}_{M(s)/M^+} = \frac{RT}{F} \text{Ln } {}^{E}\Gamma^{S}_{M^+}$$

La simple détermination de deux forces électromotrices standard de pile permet donc l'évaluation du coefficient d'activité de transfert d'un cation.

II.3.2.2. Les anions

Si un anion A^- forme avec un cation M^+ un composé MA(s) peu soluble dans les solvants E et S, les coefficients d'activité de transfert des ions A^- et M^+ sont reliés par l'expression :

$$\frac{K^E_s}{K^S_s} = {}^{E}\Gamma^{S}_{M^+} \cdot {}^{E}\Gamma^{S}_{A^-}$$

K^E_s et K^S_s étant les produits de solubilité du complexe insoluble MA(s) dans les solvants E et S. A partir des mesures de produits de solubilité, on peut, si l'on connaît ${}^{E}\Gamma^{S}_{M^+}$, calculer ${}^{E}\Gamma^{S}_{A^-}$

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{A^-} = pK^S_s - pK^E_s - \log {}^{E}\Gamma^{S}_{M^+}$$

Cette méthode n'est cependant applicable que si les solvants E et S ne forment pas de complexe avec le composé insoluble MA(s). En effet, la relation précédente implique que l'activité du composé MA(s) est constante, ce qui n'est le cas si celui-ci réagit.

II.4. Conclusion

Si les coefficients d'activité de transfert des solutés électriquement neutres peuvent être déterminés de façon rigoureuse, l'évaluation des coefficients d'activité de transfert des ions individuels, par contre, nécessite l'intervention d'une hypothèse. Les hypothèses utilisées varient selon les auteurs et elles ne sont pas équivalentes; il n'est donc pas étonnant que, pour un ion donné, les valeurs publiées dans la littérature soient différentes. Pour notre part, nous avons adopté l'hypothèse de

H. STREHLOW relative au couple ferrocène-ferricinium bien que les hypothèses de N.A. ISMAILOV et de E. GRUNWALD paraissent mieux fondées théoriquement. Les raisons qui ont guidé notre choix sont d'une part la justification satisfaisante de cette hypothèse sur le plan théorique et d'autre part sa facilité de mise en oeuvre. Dans le cas des ions, seules des mesures relatives permettent d'obtenir des valeurs indépendantes de toute hypothèse. La connaissance de ces valeurs peut contribuer de façon non négligeable à la compréhension des phénomènes de solvatation des ions dans les milieux mixtes.

CHAPITRE III

PROPRIETES SOLVATANTES DES MELANGES

CARBONATE DE PROPYLENE-DIMETHYLSULFOXYDE

Les utilisations du diméthylsulfoxyde et du carbonate de propylène, solvants dipolaires aprotiques, sont nombreuses; le diméthylsulfoxyde est employé dans l'industrie des produits pharmaceutiques, des pesticides et des polymères tandis que le carbonate de propylène est surtout utilisé comme agent d'extraction des hydrocarbures. En tant que milieux réactionnels, ces solvants ont pris une importance considérable; des réactions chimiques et électrochimiques variées y ont été étudiées, en particulier au laboratoire (87,88).

Les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde, par contre, n'ont à notre connaissance jamais été employés comme milieux réactionnels. A priori, ces mélanges binaires présentent un faible intérêt sur le plan pratique. Dans le cadre de nos travaux sur les interactions spécifiques soluté-solvant en milieux binaires, nous avons cependant choisi de les étudier car l'analyse de leurs propriétés physiques permet de les assimiler à des mélanges pratiquement idéaux. Les résultats des mesures effectuées dans ces mélanges simples doivent permettre d'interpréter plus précisément les interactions soluté-solvant dans les milieux mixtes de structure complexe que sont les mélanges eau-diméthylsulfoxyde. Nous nous sommes donc proposé d'analyser le comportement de cations monovalents (Ag^+,Na^+,Cs^+) et d'anions formant avec l'argent(I) un complexe insoluble (Cl^-,I^-). Nous avons complété ces études par celles de la molécule d'iode et de l'anion triiodure afin de comparer deux hypothèses extrathermodynamiques classiques, celle de H. STREHLOW ($\Gamma_{Fc} = \Gamma_{Fc^+}$) d'une part et celle de A.J. PARKER ($\Gamma_{I_2} = \Gamma_{I_3^-}$) d'autre part.

III.1. Comportement des cations

Le carbonate de propylène se distingue du diméthylsulfoxyde par son faible pouvoir solvatant des espèces cationiques. L'addition de

diméthylsulfoxyde au carbonate de propylène doit donc modifier de façon importante les propriétés solvatantes du milieu vis-à-vis des cations Afin de confirmer ces prévisions nous avons évalué les coefficients d'activité de transfert des cations monovalents Ag^+, Na^+ et Cs^+ du carbonate de propylène aux mélanges. Compte tenu des récents travaux de M. L'HER (89) sur les réactions acide-base dans le carbonate de propylène pur, nous n'avons pas étudié le transfert du proton. En effet, en milieu acide anhydre, l'électrode à hydrogène n'est pas indicatrice de l'activité du proton dans ce solvant.

III.1.1. Le cation Ag^+

Pour évaluer le coefficient d'activité de transfert du cation Ag^+, nous avons été conduit à mesurer expérimentalement, dans chaque mélange étudié, la force électromotrice standard de la pile I

(I) $Pt(s)/Fc\ Fc^+\ ClO_4^-\ Et_4N^+$ (0,1M) / $ClO_4^-\ Et_4N^+$ (0,1M)/$Et_4N^+\ ClO_4^-$ (0,1M) $Ag^+/Ag(s)$

La connaissance de la f.e.m. standard de cette pile, E^{oPC} dans le carbonate de propylène pur d'une part, E^{oS} dans ses mélanges avec le diméthylsulfoxyde d'autre part, permet d'évaluer le coefficient d'activité de transfert du cation Ag^+ du carbonate de propylène aux mélanges par la relation

$$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{Ag^+} = \frac{E^{oS}-E^{oPC}}{0,059} \qquad \text{à } 25°C$$

La mesure directe de ces forces électromotrices n'a pas été possible, le cation ferricinium n'étant pas suffisamment stable en solution dans les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde. Lorsqu'ils ont étudié la solvatation des cations dans le diméthylsulfoxyde pur, J. COURTOT-COUPEZ, A. LAOUENAN et M. LE DEMEZET (90) ont émis l'hypothèse d'une dégradation du cation ferricinium dans ce solvant. Cette hypothèse, confirmée par les travaux de R. PRINS et coll. (91), n'est pas admise par J. LELIEVRE (92). Selon cet auteur le changement de coloration résulterait non pas d'une dégradation mais d'un équilibre entre deux formes oxydées du ferrocène :

$$Fc_2^+ \text{ (bleu)} \rightleftharpoons Fc + Fc^+ \text{ (jaune)}$$

Dans le diméthylsulfoxyde l'espèce bleue Fc_2^+ se dismuterait pour donner du ferrocène et le cation Fc^+, colorant en jaune la solution. Quelle qu'en soit la cause, il ne paraît pas possible de préparer une solution équimoléculaire stable de ferrocène et de ferricinium dans le solvant.

Par ailleurs, l'analyse mathématique de la courbe d'oxydation du ferrocène tracée à l'électrode de platine poli montre que le système ferrocène-ferricinium ne peut être considéré comme un système rapide. On ne peut par conséquent assimiler le potentiel de demi-vague anodique $E_{1/2}$ au potentiel normal E^o_{Fc/Fc^+}.

Pour déterminer le potentiel normal du système ferrocène-ferricinium il est donc indispensable d'avoir simultanément en solution le cation ferricinium et la molécule de ferrocène, tout au moins au voisinage de l'électrode, ce qui est réalisé transitoirement par voltammétrie cyclique. Les courbes voltammétriques relatives à des solutions de ferrocène sont parfaitement symétriques (93). Dans ces conditions, d'après les travaux de H. MATSUDA et Y. AYABE (94) il est possible de calculer le potentiel normal du système considéré. Nous avons donc mesuré indirectement la force électromotrice des piles I par voltammétrie cyclique.

III.1.2. Les cations alcalins Na^+ et Cs^+

Etant donné les difficultés expérimentales de détermination des potentiels normaux des couples de métaux alcalins $M(s)/M^+$, nous avons recherché, pour évaluer les coefficients d'activité de transfert des cations Na^+ et Cs^+, une méthode de mesure différente de celle utilisée pour le cation Ag^+.

Soit la pile II

(II) $\quad Pt(s) \;/\; Fc\ Fc^+\ ClO_4^- \;/\; M^+\ ClO_4^- \;/\; M(s)$

La force électromotrice standard de cette pile $E^o(II)$ est reliée aux f.e.m.standard des piles III et IV $[E^o(III)$ et $E^o(IV)]$

(III) $\quad Pt(s) \;/\; Fc,\ Fc^+\ ClO_4^- + M^+\ ClO_4^- \;/\; M(Hg)$

(IV) $\quad M(Hg) \;/\; M^+\ ClO_4^- \;/\; M(s)$

TABLEAU XV

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert

des cations Ag^+, Na^+ et Cs^+ du carbonate de propylène aux mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	$E'^{o}_{Ag(s)/Ag^+}$ (V)	$E'_{1/2}{}_{Na^+}$ (V)	$E'_{1/2}{}_{Cs^+}$ (V)	$\log {}^{PC}\gamma^{S}_{Ag^+}$	$\log {}^{PC}\gamma^{S}_{Na^+}$	$\log {}^{PC}\gamma^{S}_{Cs^+}$
0	0,501	- 2,207	- 2,334	0	0	0
0,01	0,369	- 2,232	- 2,347	- 2,2 ± 0,1	- 0,4 ± 0,1	- 0,2 ± 0,1
0,025	0,299	- 2,261	- 2,360	- 3,4 ± 0,1	- 0,9 ± 0,1	- 0,5 ± 0,1
0,05	0,244	- 2,288	- 2,367	- 4,4 ± 0,1	- 1,4 ± 0,1	- 0,6 ± 0,1
0,1	0,183	- 2,306	- 2,373	- 5,4 ± 0,1	- 1,7 ± 0,1	- 0,7 ± 0,1
0,2	0,111	- 2,363	- 2,393	- 6,6 ± 0,1	- 2,6 ± 0,1	- 1 ± 0,1
0,4	0,043	- 2,419	- 2,420	- 7,8 ± 0,1	- 3,6 ± 0,1	- 1,5 ± 0,1
0,6	- 0,004	- 2,460	- 2,445	- 8,6 ± 0,1	- 4,3 ± 0,1	- 1,9 ± 0,1
0,8	- 0,033	- 2,486	- 2,458	- 9,1 ± 0,1	- 4,7 ± 0,1	- 2,1 ± 0,1
1	- 0,052	- 2,495	- 2,465	- 9,4 ± 0,1	- 4,9 ± 0,1	- 2,2 ± 0,1

N.B. Les potentiels sont donnés par rapport au potentiel normal du couple ferrocène/ferricinium.

par la relation

$$E^{o}(II) = E^{o}(III) + E^{o}(IV)$$

La f.e.m. de la pile IV $\left[E^{o}(IV)\right]$ est indépendante du milieu solvant. Dans ces conditions, si l'on considère deux solvants, le carbonate de propylène pur (PC) d'une part et un mélange carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde (S) d'autre part, on a la relation :

$$E^{oS}(II) - E^{oPC}(II) = E^{oS}(III) - E^{oPC}(III)$$

soit à 25°C

$$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{M^+} = \frac{E^{oS}(II) - E^{oPC}(II)}{0,059} = \frac{E^{oS}(III) - E^{oPC}(III)}{0,059}$$

De plus, si la réaction $M^+ + Hg + e \rightleftharpoons M(Hg)$ est réversible, le potentiel normal du couple $M(Hg)/M^+$ $\left[E^{o}(III)\right]$ est peu différent du potentiel de demi-vague correspondant à cette réaction.

Pour évaluer les coefficients d'activité de transfert des cations Na^+ et Cs^+ du carbonate de propylène aux mélanges nous avons donc mesuré les potentiels de demi-vague de réduction polarographique de solutions de perchlorates alcalins 0,0005M en présence de perchlorate de tétraéthylammonium 0,1M.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau XV ainsi que sur la figure 10.

III.1.3. Solvatation des cations

De nombreux travaux (95,96,97) ont mis en évidence le fort pouvoir solvatant du diméthylsulfoxyde vis-à-vis des cations. La grande affinité de ce solvant pour les cations est due aux deux centres donneurs d'électrons (bases au sens de LEWIS) qu'il possède :

- l'atome d'oxygène, centre de forte densité électronique et peu polarisable,
- l'atome de soufre, fortement polarisable, caractérisé par un doublet électronique libre.

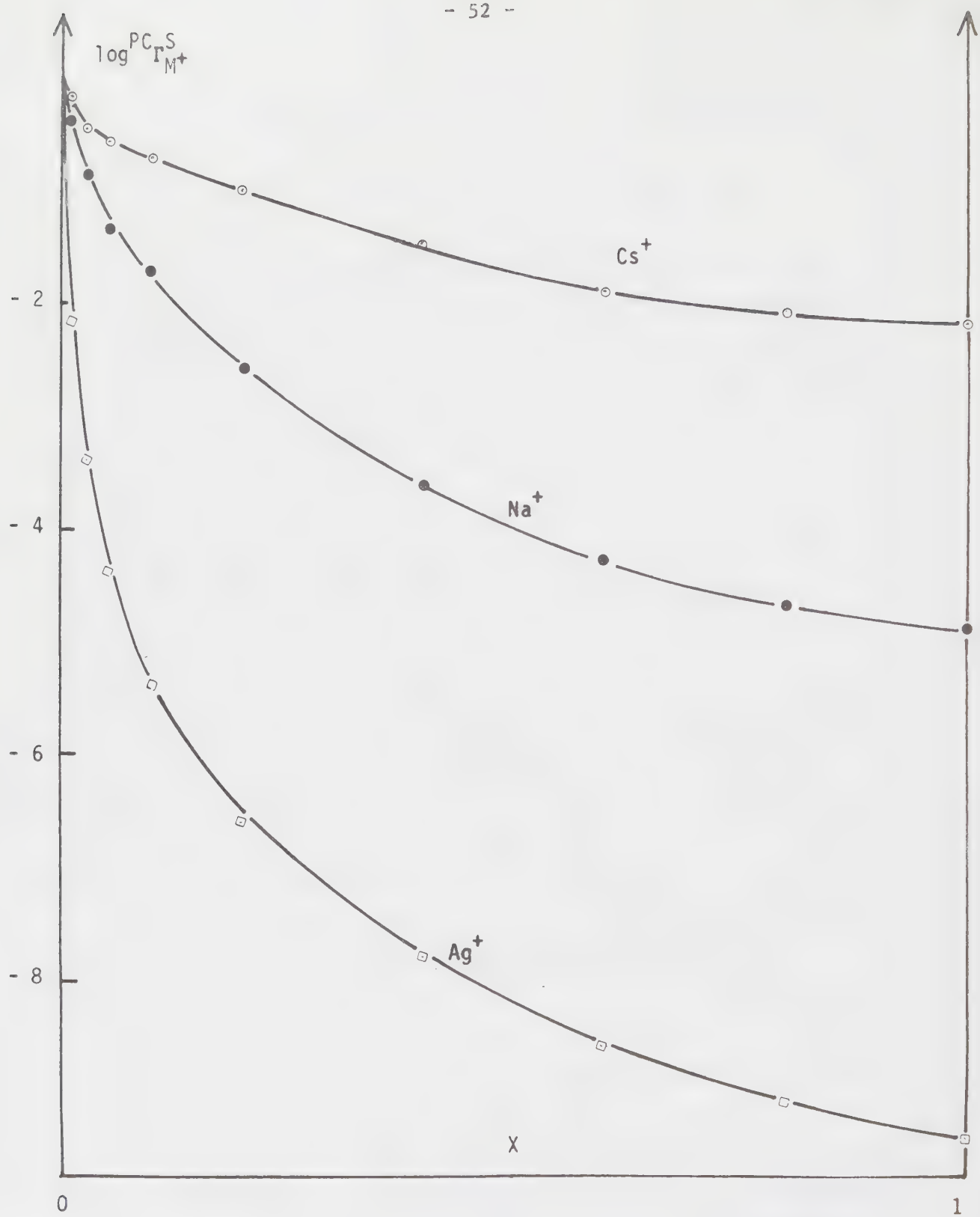


Figure 10 - variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert des cations du carbonate de propylène aux mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.
Ag^+ (□); Na^+ (●); Cs^+ (○).

A l'inverse, le carbonate de propylène, solvant faiblement basique, solvate peu les espèces cationiques (98).

Les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde étant assimilables à des milieux pratiquement idéaux, on attend une variation importante du coefficient d'activité de transfert des cations dès l'addition de diméthylsulfoxyde au carbonate de propylène. L'analyse des résultats expérimentaux confirme cette interprétation. Dans les mélanges très riches en carbonate de propylène ($X < 0,2$) il est donc vraisemblable que l'entourage des cations est constitué principalement de molécules de diméthylsulfoxyde.

Dans les milieux riches en diméthylsulfoxyde ($O > 0,5$) la faible variation des coefficients d'activité de transfert permet d'affirmer que les interactions électrostatiques cation-diméthylsulfoxyde sont peu altérées par les molécules de carbonate de propylène.

III.2. Comportement des anions

Pour étudier le comportement des anions dans les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde nous avons utilisé leur aptitude à donner des complexes insolubles avec l'argent(I). En effet, la connaissance du coefficient d'activité de transfert du cation Ag^+ ainsi que celle des produits de solubilité du sel insoluble dans les deux solvants entre lesquels s'effectue le transfert permettent d'évaluer le coefficient d'activité de transfert de l'anion considéré. Dans le carbonate de propylène et ses mélanges avec le diméthylsulfoxyde, les anions formant un complexe insoluble avec l'argent(I) sont relativement nombreux. Nous avons limité notre étude à celle des anions chlorure et iodure. A cet effet nous avons été conduit à mesurer les produits de solubilité correspondants dans quelques mélanges.

III.2.1. Stabilité des complexes chlorure et iodure de l'argent(I)

Les formules et les constantes de stabilité des différents complexes ont été déterminées par l'exploitation mathématique des courbes de titrage potentiométrique à intensité nulle d'une solution d'anion par une solution d'argent(I). Durant ces titrages sont formés, outre l'espèce moléculaire

insoluble, un ou plusieurs complexes anioniques solubles ce dont il faut tenir compte dans l'exploitation des résultats expérimentaux.

Les déterminations ont été effectuées à la température de 25°C, la force ionique étant maintenue constante par un électrolyte indifférent, le perchlorate de tétraéthylammonium à la concentration 0,1M.

Le mode opératoire ainsi que l'analyse des courbes de titrage potentiométrique sont détaillés à l'annexe II.

III.2.1.1. Complexes avec l'anion chlorure

Quel que soit le mélange considéré, la courbe de titrage potentiométrique présente un point singulier pour $x = \frac{1}{2}$. A la première partie de cette courbe de titrage correspond la formation du complexe anionique soluble $AgCl_2^-$ suivant la réaction

$$Ag^+ + 2\ Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$$

caractérisée par la constante

$$\beta_{21} = \frac{|AgCl_2^-|}{|Ag^+||Cl^-|^2}$$

Par addition d'un excès d'argent(I), lors de la poursuite du titrage de Cl^- ($0,5 < x < 1$), le chlorure d'argent précipite. La réaction est alors

$$AgCl_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons 2\ AgCl(s) \text{ avec } Kp = |AgCl_2^-||Ag^+|$$

on détermine la valeur de Kp qui permet de calculer le produit de solubilité du chlorure d'argent par l'intermédiaire de la relation

$$\beta_{21} . Ks^2 = Kp$$

III.2.1.2. Complexe avec l'anion iodure

L'anion iodure donne avec l'argent(I) outre les espèces AgI(s) insoluble et AgI_2^- soluble, un complexe polynucléaire $Ag_3I_4^-$ caractérisé par l'existence d'un point singulier pour x = 0,75 sur les courbes de titrage potentiométrique.

$Ag_3I_4^-$ est formé à partir de AgI_2^- suivant la réaction

$$2\ AgI_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag_3I_4^-$$

A cet équilibre correspond la constante

$$K_{43} = \frac{|Ag_3I_4^-|}{|Ag^+|\,|AgI_2^-|^2}$$

Les valeurs de β_{21} et de K_{43} conduisent à β_{43} constante de formation de $Ag_3I_4^-$.

$$\beta_{43} = \frac{|Ag_3I_4^-|}{|Ag^+|^3\,|I^-|^4} = K_{43}\,.\,\beta_{21}^2$$

La précipitation de l'iodure d'argent a lieu à partir de $Ag_3I_4^-$. On définit la constante de précipitation.

$$Kp = |Ag_3I_4^-|\,.\,|Ag^+|$$

que l'on peut facilement calculer à partir des mesures expérimentales.

Le produit de solubilité de l'iodure d'argent est obtenu en appliquant la relation

$$\beta_{43}\,.Ks^4 = Kp$$

Les constantes de stabilité des complexes chlorure et iodure de l'argent(I) sont rassemblées dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

Constantes de stabilité des complexes chlorure et iodure de l'argent(I)

dans les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde (μ=0,1M)

X_{DMSO}	$p\beta_{21}$		$p\beta_{43}$	pK_s	
	Cl^-	I^-	I^-	Cl^-	I^-
0	- 20,9 (88)	- 22,8 (88)	- 66,9 (88)	20 (88)	21,8 (88)
0,1	- 15,9 ± 0,1	- 17,5 ± 0,1	- 50,8 ± 0,1	14,8 ± 0,1	16,5 ± 0,1
0,2	- 14,8 ± 0,1	- 16,2 ± 0,1	- 47 ± 0,1	13,6 ± 0,1	15,2 ± 0,1
0,4	- 13,6 ± 0,1	- 14,8 ± 0,1	- 43 ± 0,1	12,3 ± 0,1	14 ± 0,1
0,6	- 12,8 ± 0,1	- 14,1 ± 0,1	- 40,7 ± 0,1	11,5 ± 0,1	13,2 ± 0,1
0,8	- 12,3 ± 0,1	- 13,6 ± 0,1	- 39 ± 0,1	10,9 ± 0,1	12,6 ± 0,1
1	- 11,7 ± 0,1	- 13 ± 0,1	- 37,2 0,1	10,4 ± 0,1	12 ± 0,1

III.2.2. *Solvatation des anions*

III.2.2.1. Anions simples Cl^- et I^-

Les coefficients d'activité de transfert des anions chlorure et iodure ont été évalués à partir des produits de solubilité de leur sel d'argent dans le carbonate de propylène et dans les mélanges ainsi qu'à partir du coefficient d'activité de transfert du cation Ag^+ d'après

$$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{A^-} = pK^{S}_{s} - pK^{PC}_{s} - \log {}^{PC}\Gamma^{S}_{Ag^+} \quad \text{(tableau XVII)}$$

Le diméthylsulfoxyde et le carbonate de propylène appartiennent à la famille des solvants aprotiques. Ils présentent tous deux peu d'affinité pour les anions dont la densité de charge est relativement forte. Les interactions de ces anions avec le milieu solvant seront donc peu modifiées par mélange de carbonate de propylène et de diméthylsulfoxyde. Il en résulte que la variation des coefficients d'activité de transfert des anions chlorure et iodure en fonction de la composition du milieu doit être assez peu importante ce qui est vérifié d'après nos résultats.

III.2.2.2. Anions complexes de type AgA_2^-

Les coefficients d'activité de transfert des anions complexes de formule générale AgA_2^- sont obtenus à partir de l'expression

$$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{AgA_2^-} = p\beta^{S}_{21} - p\beta^{PC}_{21} + 2 \log {}^{PC}\Gamma^{S}_{A^-} + \log {}^{PC}\Gamma^{S}_{Ag^+}$$

Dans le cas particulier du chlorure, la précipitation du sel insoluble a lieu à partir de l'anion complexe $AgCl_2^-$ ($AgCl_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons 2\ AgCl(s)$). Dans ces conditions, il est possible d'évaluer le terme $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{AgCl_2^-}$ par une relation plus simple :

$$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{AgCl_2^-} = pK^{S}_{p} - pK^{PC}_{p} - \log {}^{PC}\Gamma^{S}_{Ag^+}$$

Kp étant la constante qui caractérise la réaction de précipitation.

TABLEAU XVII

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert de quelques anions du carbonate de propylène aux mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde .

X_{DMSO}	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{Cl^-}$	0	0,2 ± 0,2	0,2 ± 0,2	0,1 ± 0,2	0,1 ± 0,2	0 ± 0,2	- 0,1 ± 0,2
$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{I^-}$	0	0,1 ± 0,2	0 ± 0,2	0 ± 0,2	0 ± 0,2	- 0,1 ± 0,2	- 0,4 ± 0,2
$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{AgCl_2^-}$	0	0 ± 0,2	-0,1 ± 0,2	-0,3 ± 0,2	-0,3 ± 0,2	- 0,5 ± 0,2	- 0,6 ± 0,2
$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{AgI_2^-}$	0	0,1 ± 0,4	0 ± 0,4	0,2 ± 0,4	0,1 ± 0,4	- 0,1 ± 0,4	- 0,4 ± 0,4

L'utilisation de cette relation à la place de la précédente entraîne une incertitude inférieure sur la valeur numérique de $\log {}^{PC_TS}_{AgCl_2^-}$.

Les résultats relatifs aux anions $AgCl_2^-$ et AgI_2^- sont rassemblés dans le tableau XVII.

Si les anions qui sont des accepteurs relativement forts de liaison hydrogène (F^-, Cl^-) sont plus fortement solvatés par les solvants protiques que par les solvants aprotiques, à l'inverse, les anions volumineux de faible densité de charge tel AgI_2^- sont généralement plus solvatés par ces derniers (99). Ces anions ainsi que les molécules de solvant aprotique sont plus ou moins polarisables; leur polarisation mutuelle donne naissance à des forces de dispersion qui, dans certains cas, peuvent être très importantes. Cependant, le fait que l'anion complexe AgI_2^- soit légèrement plus solvaté par le diméthylsulfoxyde que par le carbonate de propylène solvant qui a pourtant une polarisabilité moléculaire supérieure à celle du diméthylsulfoxyde, permet d'affirmer que la solvatation de ces anions n'est pas uniquement due à des forces de dispersion.

Les coefficients d'activité de transfert des anions $AgCl_2^-$ et AgI_2^- varient peu du carbonate de propylène aux mélanges. Ce résultat indique que les énergies d'interaction de ces ions avec le milieu solvant sont sensiblement équivalentes dans les mélanges et dans les solvants purs.

III.3. Comportement de la molécule d'iode et de l'anion triiodure

Il y a quelques années, A.J. PARKER (100) proposait le couple I_2/I_3^- comme système de référence pour l'évaluation des coefficients d'activité de transfert des ions individuels. La détermination du coefficient d'activité de transfert de la molécule d'iode d'une part et l'évaluation de celui de l'anion triiodure par l'intermédiaire de l'hypothèse de H. STREHLOW d'autre part permettent la comparaison de ces deux hypothèses extrathermodynamiques classiques. Nous nous sommes donc proposé de mettre en évidence l'existence du complexe triiodure et d'étudier sa stabilité dans les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde.

III.3.1. Stabilité du complexe triiodure

L'existence du complexe triiodure est mise en évidence par l'étude voltampérométrique des systèmes électrochimiques de l'iode (existence de deux vagues de réduction de l'iode et de deux vagues d'oxydation de l'iodure).

A l'équilibre

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

correspond la constante de formation $\beta_{11} = \dfrac{|I_3^-|}{|I_2||I^-|}$

Considérons une solution contenant les trois espèces I^-, I_3^- et I_2 en équilibre. Le potentiel d'une électrode de platine poli plongeant dans la solution est donné, à 25°C, par l'une ou l'autre des expressions :

$$E = E_1^o + \frac{0,059}{2} \log \frac{|I_2|^3}{|I_3^-|^2}$$

ou

$$E = E_2^o + \frac{0,059}{2} \log \frac{|I_3^-|}{|I^-|^3}$$

E_1^o et E_2^o étant respectivement les potentiels normaux des systèmes I_3^-/I_2 et I^-/I_3^-.

De ces trois relations il résulte que :

$$p\beta_{11} = \frac{E_2^o - E_1^o}{0,088}$$

Nos mesures ayant été effectuées à la force ionique 0,1M, les valeurs que nous avons obtenues (tableau XVIII) sont celles des potentiels normaux apparents (E'^o_1 et E'^o_2) et des constantes de stabilité apparentes.

Le potentiel normal apparent E'^o_2 a été déterminé après vérification de la loi de NERNST pour des mélanges d'iodure et de triiodure de concentrations connues.

TABLEAU XVIII

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert de la molécule d'iode et de l'anion triiodure du carbonate de propylène aux mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	E'^{o}_{1} (V)	E'^{o}_{2} (V)	$p\beta_{11}$	$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{I_3^-}$	$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{I_2}$
0	0,420	- 0,265	- 7,8 ± 0,1	0	0
0,1	0,284	- 0,309	- 6,8 ± 0,1	- 1,2 ± 0,7	- 2,3 ± 0,7
0,2	0,256	- 0,309	- 6,5 ± 0,1	- 1,5 ± 0,7	- 2,8 ± 0,7
0,4	0,238	- 0,306	- 6,2 ± 0,1	- 1,4 ± 0,7	- 3 ± 0,7
0,6	0,219	- 0,305	- 6 ± 0,1	- 1,4 ± 0,7	- 3,2 ± 0,7
0,8	0,210	- 0,304	- 5,9 ± 0,1	- 1,6 ± 0,7	- 3,4 ± 0,7
1	0,208	- 0,307	- 5,9 ± 0,1	- 2,6 ± 0,7	- 4,1 ± 0,7

N.B. Les potentiels normaux apparents des systèmes oxydo-réducteurs I_3^-/I_2 (E'^{o}_{1}) et I^-/I_3^- (E'^{o}_{2}) sont rapportés à celui du couple Fc/Fc^+.

L'iode réagissant sur le diméthylsulfoxyde (101), le potentiel normal apparent du couple I_3^-/I_2 (E'^{o}_{1}) a été calculé par application directe de la loi de NERNST, en mesurant dans chaque mélange les concentrations de l'iode et du triiodure en équilibre.

Les méthodes de mesure des potentiels E'^{o}_{1} et E'^{o}_{2} sont détaillées à l'annexe III.

III.3.2. *Evaluation des coefficients d'activité de transfert*

III.3.2.1. La molécule d'iode

Comme pour tout soluté électriquement neutre, la détermination du coefficient d'activité de transfert de la molécule d'iode ne fait appel à aucune hypothèse extrathermodynamique. Cependant, étant donné la solubilité élevée de l'iode dans les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde d'une part et celle non négligeable du diméthylsulfoxyde dans le n-dodécane d'autre part, nous n'avons pu utiliser les techniques de mesure directe des coefficients d'activité de transfert que sont la méthode des solubilités et celle des coefficients de partage. En conséquence, nous avons dû rechercher une méthode de mesure indirecte. Compte tenu de nos travaux précédents relatifs au comportement des cations et des anions, nous avons déterminé le coefficient d'activité de transfert de la molécule d'iode par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{I_2} = p\beta^{PC}_{II} - p\beta^{S}_{II} + 2(pKs^{S}_{AgI(s)} - pKs^{PC}_{AgI(s)}) + \frac{E'^{oS}_{2} - E'^{oS}_{Ag^+/Ag(s)}}{0,0295} + \frac{E'^{oPC}_{Ag^+/Ag(s)} - E'^{oPC}_{2}}{0,0295}$$

Les erreurs qui peuvent être commises sur les différents facteurs intervenant dans cette expression entraînent une incertitude relativement importante sur le terme $\log {}^{PC}\Gamma^{S}_{I_2}$ ($\pm 0,7$).

III.3.2.2. L'anion triiodure

Lorsque nous avons étudié la stabilité du complexe triiodure dans les mélanges, nous avons vérifié que la loi de NERNST était suivie pour chacun des deux systèmes I^-/I_3^- et I_3^-/I_2. Dans ces conditions, le coefficient d'activité de transfert de l'anion complexe I_3^- peut être évalué par l'une ou l'autre des expressions :

$$(1) \qquad \log {}^{PC}\Gamma^{S}_{I_3^-} = \frac{E_2'^{oS} - E_2'^{oPC}}{0,0295} + 3 \log {}^{PC}\Gamma^{S}_{I^-}$$

$$(2) \qquad \log {}^{PC}\Gamma^{S}_{I_3^-} = \frac{E_1'^{oPC} - E_1'^{oS}}{0,059} + \frac{3}{2} \log {}^{PC}\Gamma^{S}_{I_2}$$

Lorsque le coefficient d'activité de transfert de la molécule d'iode peut être déterminé par une méthode de mesure directe, l'utilisation de la relation 2 permet d'obtenir une meilleure précision sur le terme $\log \Gamma I_3^-$. Etant donné la technique de mesure indirecte adoptée dans le cadre de cette étude, nous avons préféré, pour évaluer le coefficient d'activité de transfert de l'anion triiodure, utiliser la relation 1.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XVIII ainsi que sur la figure 11.

III.3.3. Solvatation de la molécule d'iode et de l'anion triiodure

Dès l'addition de diméthylsulfoxyde au carbonate de propylène la variation des coefficients d'activité de transfert de l'anion triiodure et de la molécule d'iode est importante. Ces espèces sont donc beaucoup plus solvatées par les mélanges que par le carbonate de propylène pur. Compte tenu des valeurs de la solubilité de l'iode dans le carbonate de propylène (88) d'une part et dans le diméthylsulfoxyde (87) d'autre part, une telle variation était prévisible pour l'espèce moléculaire.

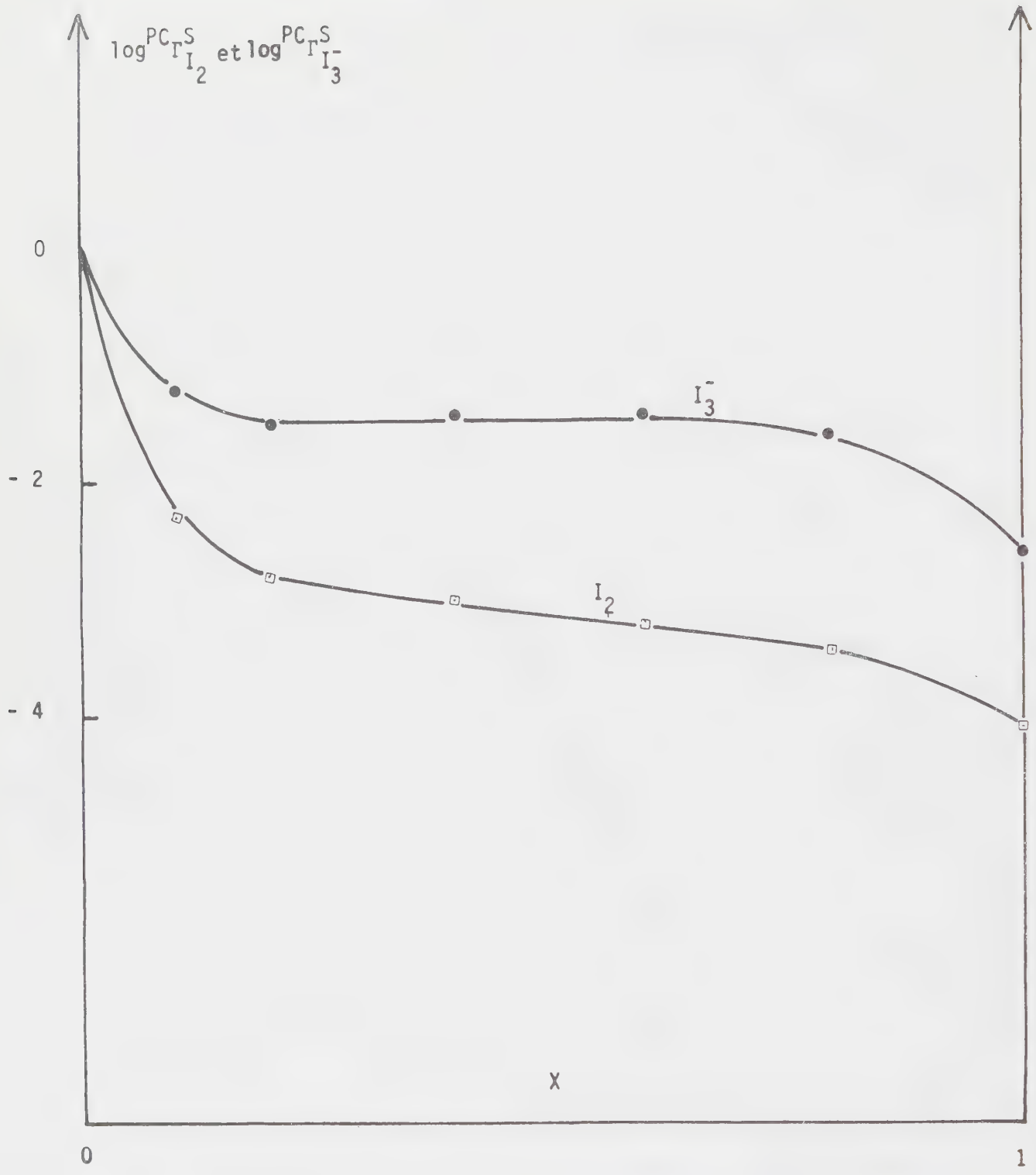


Figure 11 - variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert de l'anion triiodure (●) et de la molécule d'iode (□) du carbonate de propylène aux mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.

Dans les mélanges très riches en diméthylsulfoxyde (X > 0,8), alors qu'on attend une faible variation des coefficients d'activité de transfert correspondants, on observe au contraire une décroissance rapide de la solvatation lorsque la teneur du milieu en carbonate de propylène croît. Une telle variation s'observe également pour l'anion complexe AgI_2^-. Si les interactions électrostatiques cation-diméthylsulfoxyde sont peu altérées par l'introduction de carbonate de propylène au diméthylsulfoxyde, il semble, d'après nos résultats, qu'il n'en soit pas de même des forces de dispersion intervenant dans la solvatation des espèces anioniques volumineuses et polarisables.

III.3.4. *Comparaison des hypothèses extrathermodynamiques de H. STREHLOW et de A.J. PARKER*

Ayant évalué le coefficient d'activité de transfert de la molécule d'iode et celui de l'anion triiodure en adoptant l'hypothèse de H. STREHLOW, nous sommes donc en mesure de comparer l'hypothèse de A.J. PARKER ($\Gamma I_2 = \Gamma I_3^-$) à celle de H. STREHLOW ($\Gamma Fc = \Gamma Fc^+$).

L'analyse de nos résultats (figure 11) montre que les coefficients d'activité de transfert des ions individuels obtenus de ces deux manières ne seront pas rigoureusement identiques. Selon l'hypothèse choisie, les paramètres log Γ diffèreront de 1,5 unité lors du transfert d'un ion entre les deux solvants purs. Etant donné les fortes interactions existant entre la molécule d'iode et le diméthylsulfoxyde, le choix de l'hypothèse de H. STREHLOW nous paraît plus justifié pour évaluer les coefficients d'activité de transfert des ions du carbonate de propylène aux mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde.

III.4 Conclusion

Au cours de cette étude des propriétés solvatantes des mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde, nous nous sommes principalement intéressé au comportement de cations et d'anions monovalents. Les résultats obtenus permettent d'affirmer que :

. dès l'addition de diméthylsulfoxyde au carbonate de propylène, la solvatation des cations par les molécules de diméthylsulfoxyde est prépondérante;

. les interactions des anions accepteurs de liaison hydrogène avec le milieu solvant sont peu modifiées par mélange de carbonate de propylène et de diméthylsulfoxyde alors que la variation de solvatation des anions volumineux et polarisables peut être relativement importante.

A partir des propriétés solvatantes des solvants purs et compte tenu des caractéristiques physiques des mélanges, nous avons montré qu'il était possible de prévoir l'évolution de la solvatation des solutés avec la composition du milieu.

CHAPITRE IV

PROPRIETES SOLVATANTES

DES MELANGES METHANOL-DIMETHYLSULFOXYDE

A.J. PARKER (100) a récemment mis en évidence l'importance des mélanges solvant protique - solvant dipolaire aprotique en tant que milieux réactionnels de substitution, d'élimination, d'hydrolyse et d'oxydo-réduction. Les milieux mixtes méthanol-diméthylsulfoxyde sont en particulier utilisés pour l'étude des complexes de MEISENHEIMER résultant de l'attaque de divers anions RO^- sur des polynitrobenzènes et des polynitroanisoles (102). Dans ces mélanges, des anions tels que HO^-, F^-, CH_3O^- et CN^- possèdent une activité élevée comparée à celle qui est la leur dans le solvant protique. En outre, la solubilité d'un certain nombre de réactifs minéraux courants (potasse, cyanure de potassium, méthylate de sodium) est plus grande dans ces milieux que dans les solvants aprotiques.

Dans le cadre de nos travaux sur les interactions spécifiques soluté-solvant en milieux binaires, nous avons retenu les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde en fonction non seulement de leur utilisation comme milieux réactionnels mais aussi de leurs caractéristiques physiques. La formation de complexes 1-1 entre les molécules de cosolvants au sein de ces mélanges en modifie profondément la structure. Les conséquences de cette modification sur la solvatation de divers solutés nous ont paru particulièrement intéressantes à étudier. Nous avons donc évalué les coefficients d'activité de transfert de cations monovalents (Ag^+, H^+), d'anions simples et complexes (Cl^-, I^-, AcO^-, $AgCl_2^-$, AgI_2^-, I_3^-) et de molécules (I_2, AcOH) du méthanol à quelques mélanges.

IV.I. Comportement des cations

Au cours de cette étude relative au comportement des espèces cationiques dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde, nous avons retenu d'évaluer les coefficients d'activité de transfert des cations monovalents Ag^+ et H^+. La connaissance du paramètre de transfert du cation

TABLEAU XIX

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert du proton et du cation Ag^+ du méthanol aux mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	$E'^{o}_{H_{2(g)}/H^+}$ (V)	$E'^{o}_{Ag(s)/Ag^+}$ (V)	$\log {}^{M}\Gamma^{S}_{H^+}$	$\log {}^{M}\Gamma^{S}_{Ag^+}$
0	- 0,487	0,272	0	0
0,05	- 0,509	0,238	- 0,4 ± 0,1	- 0,6 ± 0,1
0,1	- 0,541	0,202	- 0,9 ± 0,1	- 1,2 ± 0,1
0,2	- 0,575	0,147	- 1,5 ± 0,1	- 2,1 ± 0,1
0,4	- 0,638	0,058	- 2,6 ± 0,1	- 3,6 ± 0,1
0,6	- 0,683	0,004	- 3,3 ± 0,1	- 4,5 ± 0,1
0,8	- 0,711	- 0,030	- 3,8 ± 0,1	- 5,1 ± 0,1
1	- 0,730	- 0,052	- 4,1 ± 0,1	- 5,5 ± 0,1

N.B. Les potentiels normaux E'^{o} sont donnés par rapport à celui du couple ferrocène-ferricinium.

Ag^+ est fondamentale dans la mesure où elle permet d'évaluer les coefficients d'activité de transfert des anions formant un complexe insoluble avec l'argent(I). Quant au choix du proton, il est lié à la possibilité d'utiliser l'électrode à hydrogène comme électrode indicatrice de l'activité des ions H^+ dans les mélanges.

IV.1.1. Méthodes de mesure des coefficients d'activité de transfert

Les coefficients d'activité de transfert des cations Ag^+ et H^+ ont été déterminés à partir de la simple mesure des potentiels normaux correspondants dans le méthanol et dans les mélanges en prenant comme référence le potentiel normal du couple ferrocène-ferricinium. Le cation ferricinium n'étant pas stable dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde, la technique de mesure des f.e.m. de piles est la voltammétrie cyclique (cf. III.1.1.). Lors des mesures relatives au proton, nous avons utilisé l'acide paratoluènesulfonique qui est totalement dissocié dans ces milieux (35).

Nos résultats, exprimés dans l'échelle molaire, sont représentés sur la figure 12 en fonction de la fraction molaire X de diméthylsulfoxyde dans les mélanges. Les valeurs numériques correspondantes sont données dans le tableau XIX.

IV.1.2. Solvatation des cations

L'examen de la figure 12 montre que les cations Ag^+ et H^+ sont plus solvatés dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde que dans le méthanol pur et que la variation des coefficients d'activité de transfert est importante dès l'addition de diméthylsulfoxyde au solvant protique. L'allure générale des courbes $\log\Gamma_{M^+} = f(X)$ est donc identique dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde et dans les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde. Lorsque l'on ajoute du diméthylsulfoxyde, soit au méthanol, soit au carbonate de propylène, on accroît rapidement la basicité du milieu.

La nature de l'hypothèse adoptée pour évaluer les paramètres de transfert des ions n'intervient pas sur la valeur de l'expression $\log\Gamma_{Ag^+} - \log\Gamma_{H^+}$ qui caractérise la solvatation relative des cations Ag^+ et H^+. Nous avons représenté sur la figure 13 les variations de cette expression en fonction de la composition des mélanges. Quel que soit le milieu mixte

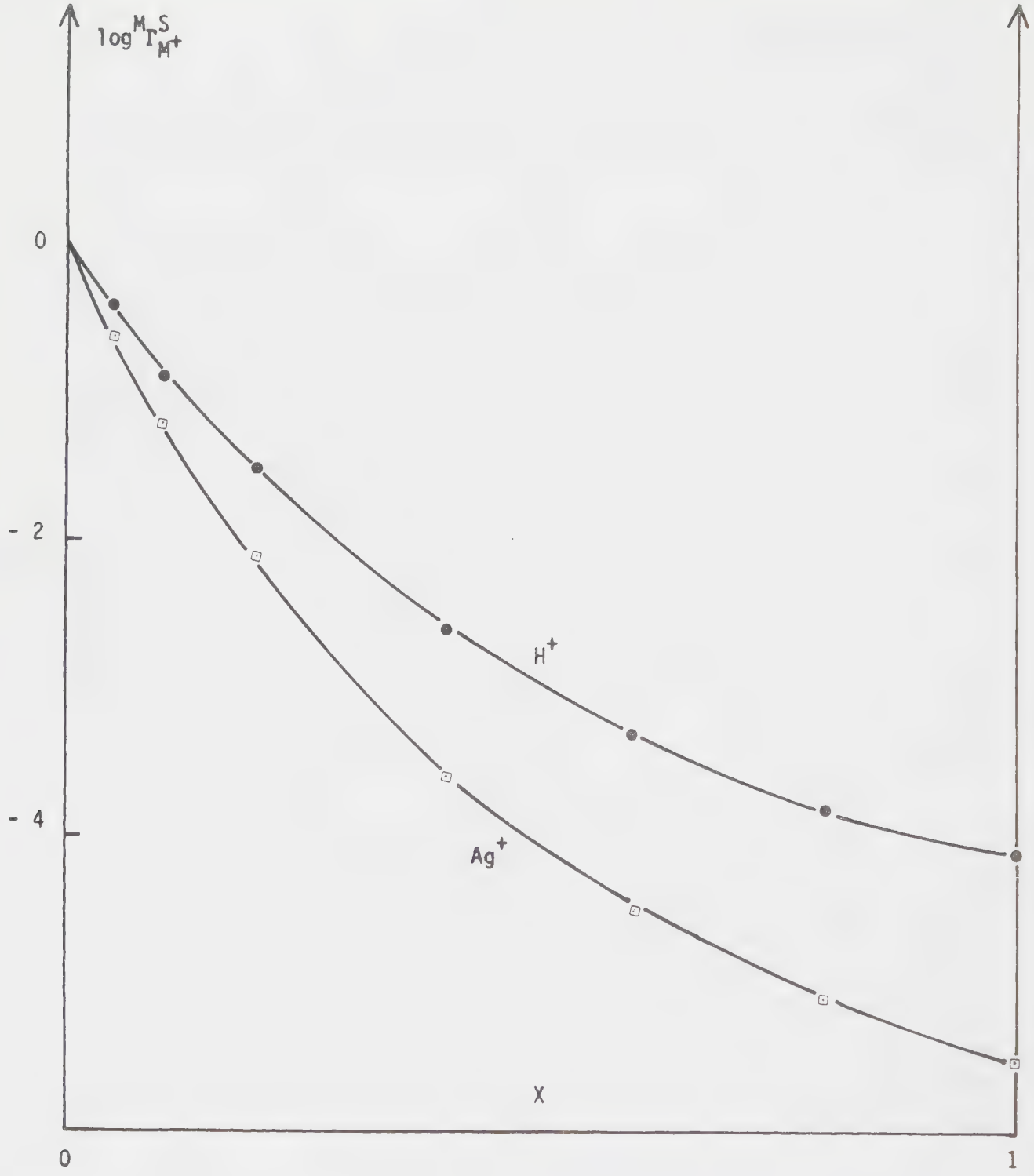


Figure 12 - variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert des cations H^+ (●) et Ag^+ (□) du méthanol aux mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.

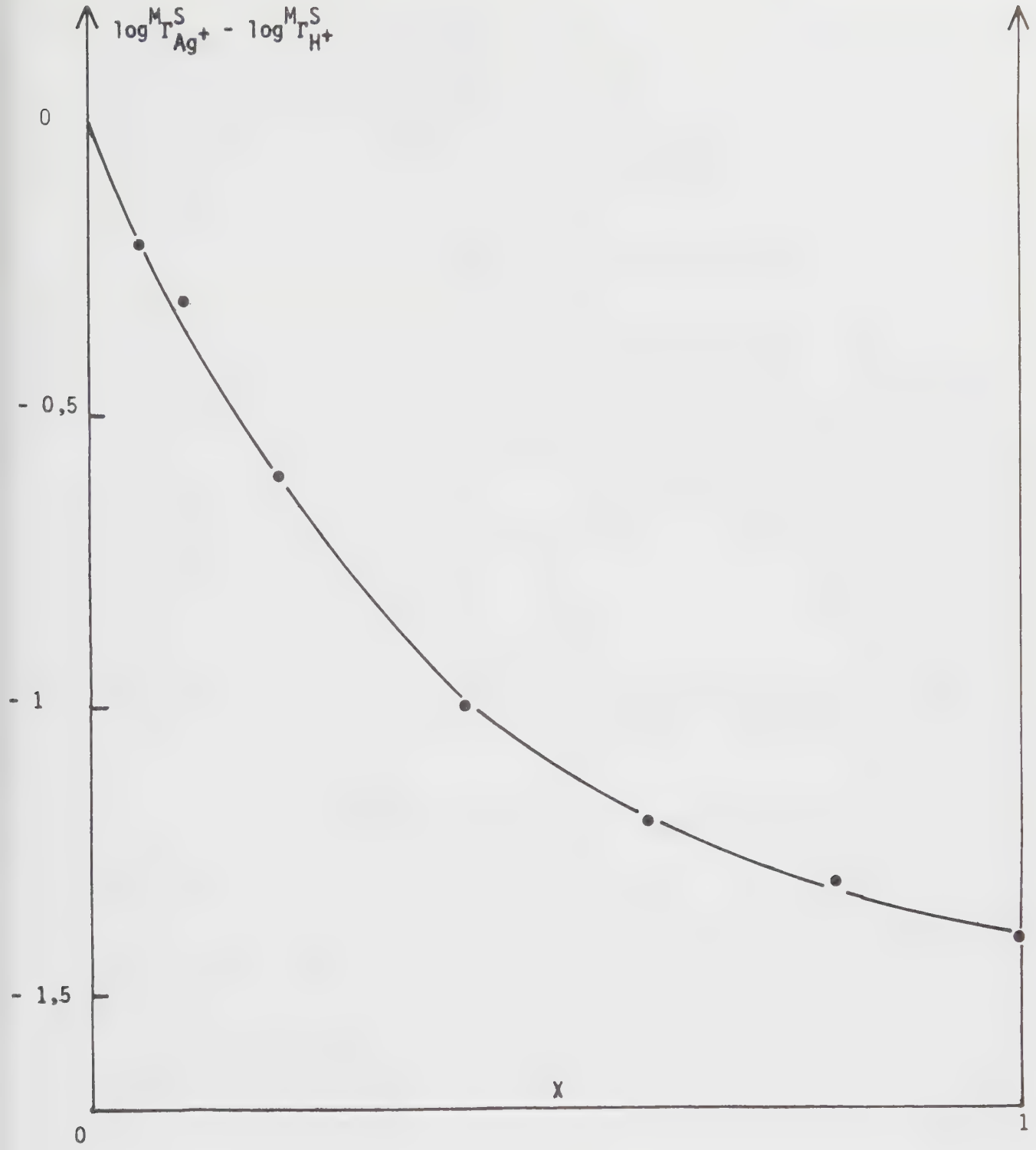


Figure 13 - variation de la solvatation relative des cations Ag^+ et H^+ en fonction de la fraction molaire X de diméthylsulfoxyde dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde.

considéré, le potentiel chimique du cation Ag^+ décroît plus vite que celui du proton du méthanol à ce milieu. Ce résultat confirme que la solvatation du cation Ag^+ est de plus en plus privilégiée comparée à celle du proton, lorsque le milieu s'enrichit en diméthylsulfoxyde.

IV.2. Comportement des anions

Ayant évalué le coefficient d'activité de transfert du cation Ag^+, nous sommes en mesure d'étudier le comportement des anions formant un complexe insoluble avec l'argent(I) dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde. En fonction des résultats publiés dans la littérature sur la stabilité des complexes halogénures et pseudohalogénures de l'argent(I) dans le méthanol (103, 104) et dans le diméthylsulfoxyde (105, 106), nous avons retenu d'évaluer les coefficients d'activité de transfert des anions chlorure, iodure et acétate. En ce qui concerne l'anion acétate, nous nous proposons de comparer ses variations de solvatation à celles de la molécule d'acide acétique. Pour étudier le transfert de ces différents anions nous avons donc été conduit à mesurer le produit de solubilité de leur sel d'argent insoluble dans quelques mélanges.

IV.2.1. Stabilité des complexes de l'argent(I)

Les formules et les constantes de stabilité des différents complexes ont été déterminés par l'exploitation mathématique des courbes de titrage potentiométrique à intensité nulle (cf. annexe II).

Le perchlorate de tétraéthylammonium n'étant pas totalement dissocié dans le méthanol pur (107), nous avons utilisé comme électrolyte indifférent, dans les milieux riches en ce solvant ($X < 0,3$), le perchlorate de lithium. Dans tous les autres cas, le sel de fond est le perchlorate de tétraéthylammonium.

IV.2.1.1. Stabilité des complexes de l'argent(I) dans les mélanges riches en méthanol

Lors du titrage d'une solution d'anion A^- par le perchlorate d'argent, le sel d'argent précipite dès le début du titrage suivant la réaction

$$A^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgA(s)$$

Bien que nous n'ayons mis en évidence dans ces milieux que l'espèce insoluble AgA (s), l'existence de complexes anioniques tels AgA_2^- n'est pas exclue (103). Etant donné l'ordre de grandeur des stabilités relatives de l'espèce insoluble et des complexes anioniques éventuellement formés, seul le produit de solubilité du composé AgA(s) a pu être déterminé dans nos conditions opératoires.

IV.2.1.2. Stabilité des complexes de l'argent(I) dans les mélanges riches en diméthylsulfoxyde

IV.2.1.2.1. complexes avec les anions chlorure et acétate

Au début du titrage de la solution d'anion A^- par le perchlorate d'argent, il y a formation du complexe soluble AgA_2^- suivant la réaction

$$Ag^+ + 2\ A^- \rightleftharpoons AgA_2^-$$

Lors de la poursuite du titrage, le sel d'argent insoluble précipite suivant la réaction

$$AgA_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons 2\ AgA(s)$$

IV.2.1.2.2. complexes avec l'anion iodure

L'anion iodure donne avec l'argent(I) plusieurs complexes, AgI(s) insoluble, AgI_2^-, $Ag_2I_3^-$ et $Ag_3I_4^-$ solubles.

Les formules et les constantes de stabilité des différents complexes formés au cours des titrages sont données dans le tableau XX.

IV.2.2. Solvatation des anions

IV.2.2.1. cas des anions simples : Cl^-, I^-, AcO^-

Les coefficients d'activité de transfert de ces anions sont donnés dans le tableau XXI, ainsi que sur la figure 14.

TABLEAU XX

Constantes de stabilité des complexes chlorure, acétate et idodure de l'argent(I)

dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde (μ= 0,06 M)

X_{DMSO}	$p\beta_{21}$			$p\beta_{32}$	$p\beta_{43}$	pKs		
	Cl^-	AcO^-	I^-	I^-	I^-	Cl^-	AcO^-	I^-
0	- 7,9 (104)		- 14,8 (104)			12,5 ± 0,1	6,2 ± 0,1	17,5 ± 0,1
0,05						12 ± 0,1	5,8 ± 0,1	16,9 ± 0,1
0,1						11,6 ± 0,1	5,5 ± 0,1	16,3 ± 0,1
0,2			- 14,8 ± 0,1	- 30,5 ± 0,3		11,1 ± 0,1	5,3 ± 0,1	15,4 ± 0,1
0,4		- 4 ± 0,1	- 14 ± 0,1	- 28 ± 0,3		10,3 ± 0,1	5 ± 0,1	13,8 ± 0,1
0,6	- 9,7 ± 0,1	- 4,5 ± 0,1	- 13,6 ± 0,1	- 26,6 ± 0,4	- 39,5 ± 0,4	9,8 ± 0,1	5,2 ± 0,1	13 ± 0,1
0,8	- 10,4 ± 0,1	- 5,4 ± 0,1	- 13,3 ± 0,1		- 38,3 ± 0,3	9,8 ± 0,1	5,5 ± 0,1	12,4 ± 0,1
1	- 11,7 ± 0,1	- 8,4 ± 0,1	- 13 ± 0,1		- 37,4 ± 0,3	10,4 ± 0,1	7,1 ± 0,1	12,1 ± 0,1

Les anions acétate et chlorure qui sont des accepteurs relativement forts de liaison hydrogène sont moins solvatés dans les mélanges que dans le méthanol. L'addition du solvant protique au diméthylsulfoxyde provoque une décroissance rapide du coefficient d'activité de transfert de ces anions.

Les fonctions d'excès des principales caractéristiques physiques des mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde (30,31,35) présentent un extrémum pour le mélange correspondant à la fraction molaire de diméthylsulfoxyde X = 0,5. La position de cet extrémum est caractéristique de la formation d'un complexe de type 1-1 entre les molécules de cosolvants. Les propriétés solvatantes de ce mélange équimoléculaire vis-à-vis des anions seront donc fortement accrues par l'addition de faibles quantités de méthanol alors qu'elles seront peu modifiées par l'addition de solvant aprotique. Cette hypothèse est confirmée par la présence d'un point d'inflexion sur les courbes de solvatation des anions chlorure et acétate pour cette composition particulière.

Dans le cas de l'iodure, le coefficient d'activité de transfert est indépendant de la composition du milieu et reste voisin de l'unité ($\log {}^{M}T^{S}_{I^-} \simeq 0$). Cet anion, faible accepteur de liaison hydrogène mais polarisable, est autant solvaté par le diméthylsulfoxyde que par le méthanol.

4.2.2.2. cas des anions complexes

Seuls les anions complexes $AgCl_2^-$ et AgI_2^- ont fait l'objet d'une étude (tableau XXI).

Dans nos conditions opératoires, nous n'avons pu déterminer la constante β_{21} que dans les mélanges où la stabilité du complexe AgA_2^- est du même ordre de grandeur de celle du composé insoluble AgA (s). De ce fait, les coefficients d'activité de transfert des anions complexes que nous avons évalués sont relativement peu nombreux.

Les anions complexes étudiés sont plus solvatés dans les mélanges que dans le méthanol; ce phénomène doit être attribué à leur densité de charge relativement faible et à leur grande polarisabilité. Nous constatons que certains mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde riches en solvant aprotique solvatent plus fortement ces anions que le diméthylsulfoxyde pur. Dans les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde les phénomènes observés sont différents; lorsque l'on ajoute du carbonate de propylène au diméthyl-

TABLEAU XXI

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert de quelques anions du méthanol aux mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	$\log {}^{M}\Gamma^{S}_{Cl^-}$	$\log {}^{M}\Gamma^{S}_{I^-}$	$\log {}^{M}\Gamma^{S}_{AcO^-}$	$\log {}^{M}\Gamma^{S}_{AgCl_2^-}$	$\log {}^{M}\Gamma^{S}_{AgI_2^-}$
0	0	0	0	0	0
0,05	0,1 ± 0,2	0 ± 0,2	0,2 ± 0,2		
0,1	0,3 ± 0,2	0 ± 0,2	0,5 ± 0,2		
0,2	0,7 ± 0,2	0 ± 0,2	0,9 ± 0,2		- 2,1 ± 0,4
0,4	1,4 ± 0,2	- 0,1 ± 0,2	2,4 ± 0,2		- 3 ± 0,4
0,6	1,8 ± 0,2	0 ± 0,2	3,5 ± 0,2	- 2,7 ± 0,4	- 3,3 ± 0,4
0,8	2,4 ± 0,2	0 ± 0,2	4,4 ± 0,2	- 2,8 ± 0,4	- 3,6 ± 0,4
1	3,4 ± 0,2	+ 0,1 ± 0,2	6,4 ± 0,2	- 2,5 ± 0,4	- 3,5 ± 0,4

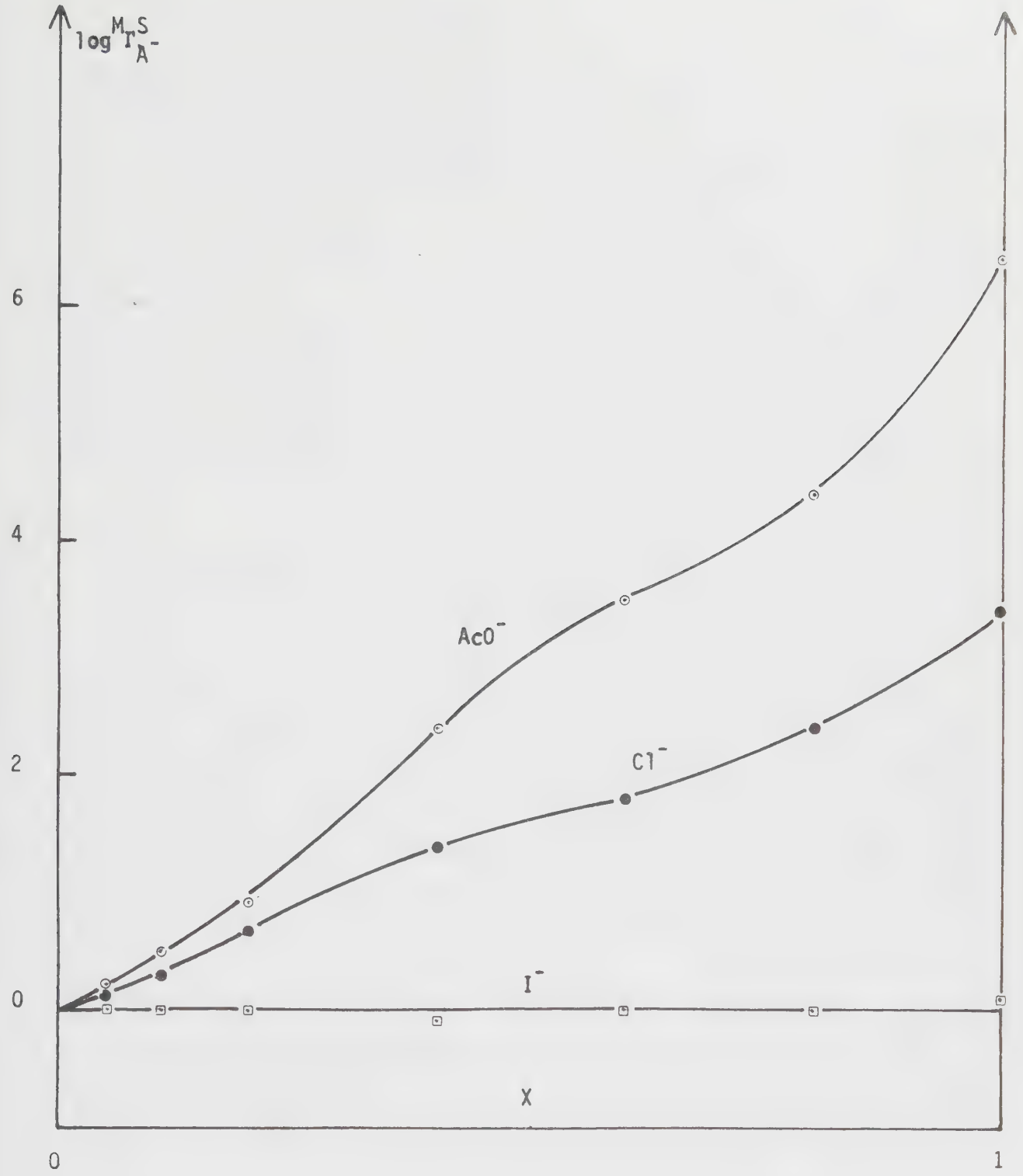


Figure 14 - variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert des anions du méthanol aux mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde. Cl^- (●); I^- (□); AcO^- (○).

sulfoxyde, on provoque en effet une décroissance immédiate de la solvatation des anions $AgCl_2^-$ et AgI_2^-. D'après nos résultats, il semble donc possible d'accroître le pouvoir solvatant du diméthylsulfoxyde vis-à-vis des espèces anioniques volumineuses et très polarisables par l'addition d'un cosolvant donnant avec le diméthylsulfoxyde des interactions relativement fortes. Cependant, la différence qui existe entre le pouvoir solvatant de ces milieux mixtes et celui du solvant aprotique pur est faible; elle pourrait donc être la conséquence des erreurs commises sur la détermination des différents termes intervenant dans le calcul du coefficient d'activité de transfert de ces anions complexes. Etant donné l'incertitude obtenue sur les paramètres $\log {}^{M}T^{S}_{AgA_2^-}$ (± 0,4), il convient de confirmer ces premiers résultats en faisant appel à des techniques expérimentales plus directes.

IV.3. Comportement de la molécule d'iode et de l'anion triiodure

L'interprétation des phénomènes de solvatation dans le cas des anions complexes de type AgA_2^- nous a conduit à émettre l'hypothèse d'un renforcement du pouvoir solvatant du diméthylsulfoxyde à l'égard des anions volumineux par l'addition de faibles quantités de méthanol. Afin de confirmer ce résultat, nous nous proposons d'étudier le comportement d'un autre anion volumineux : l'anion complexe triiodure. Nous analyserons simultanément la variation de solvatation de la molécule d'iode avec la composition du milieu.

Après avoir mis en évidence l'existence du complexe triiodure et étudié sa stabilité dans quelques mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde (cf.annexe III), nous avons évalué son coefficient d'activité de transfert ainsi que celui de la molécule d'iode par l'intermédiaire des relations explicitées au chapitre précédent (cf.III.3).

Nos résultats sont donnés dans le tableau XXII ainsi que sur la figure 15.

Le diméthylsulfoxyde solvate très fortement la molécule d'iode par suite de la formation d'un complexe par transfert de charge (108,109).

TABLEAU XXII

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert de la molécule d'iode et de l'anion triiodure du méthanol aux mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde.

X_{DMSO}	E'^{o}_{2} (V)	E'^{o}_{1} (V)	$p\beta'_{n}$ (I_3^-)	$\log {}^{M}\Gamma^{S}_{I_3^-}$	$\log {}^{M}\Gamma^{S}_{I_2}$
0	- 0,187	0,161	- 4 ± 0,1	0	0
0,05	- 0,202	0,179	- 4,4 ± 0,1	- 0,5 ± 0,7	- 0,1 ± 0,7
0,1	- 0,220	0,184	- 4,7 ± 0,1	- 1,1 ± 0,7	- 0,4 ± 0,7
0,2	- 0,240	0,199	- 5,1 ± 0,1	- 1,8 ± 0,7	- 0,7 ± 0,7
0,4	- 0,270	0,201	- 5,4 ± 0,1	- 3,2 ± 0,7	- 1,7 ± 0,7
0,6	- 0,287	0,205	- 5,7 ± 0,1	- 3,4 ± 0,7	- 1,7 ± 0,7
0,8	- 0,297	0,205	- 5,8 ± 0,1	- 3,8 ± 0,7	- 2 ± 0,7
1	- 0,307	0,208	- 5,9 ± 0,1	- 3,8 ± 0,7	- 2 ± 0,7

N.B. Les potentiels normaux apparents des systèmes oxydo-réducteurs I_3^-/I_2 (E'^{o}_{1}) et I^-/I_3^- (E'^{o}_{2}) sont donnés par rapport à celui du couple ferrocène-ferricinium.

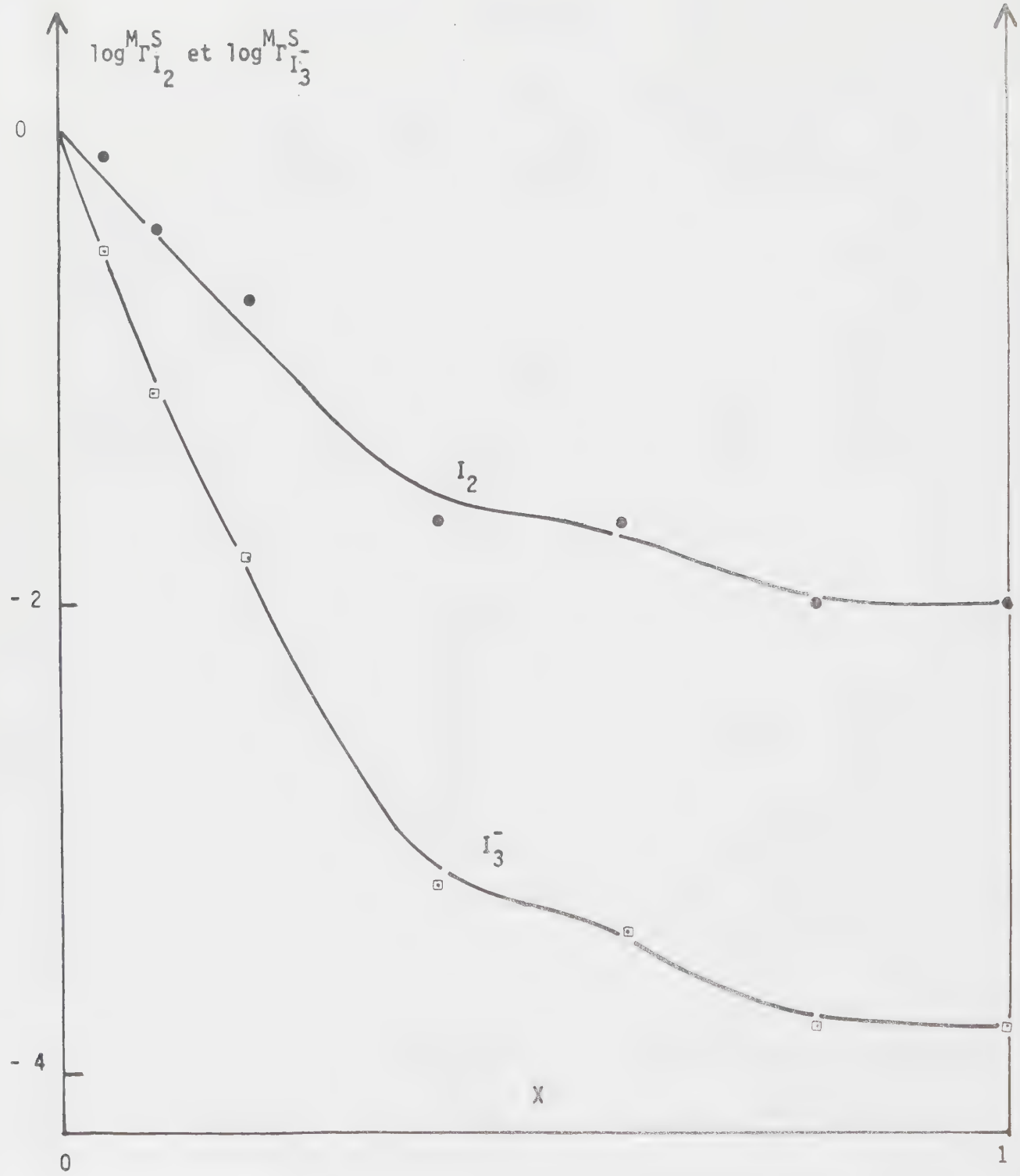


Figure 15 - variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert de l'anion triiodure (□) et de la molécule d'iode (●) du méthanol aux mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.

Comme pour le carbonate de propylène, l'addition de diméthylsulfoxyde au méthanol provoque une variation importante des coefficients d'activité de transfert de l'anion triiodure et de la molécule d'iode. Ces espèces ionique et moléculaire sont donc beaucoup plus solvatées par les mélanges que par le solvant protique.

L'anion triiodure est autant solvaté par les mélanges riches en diméthylsulfoxyde que par le solvant aprotique pur alors que la solvatation de cet anion décroît rapidement lorsque l'on ajoute du carbonate de propylène au diméthylsulfoxyde. Les phénomènes sont identiques à ceux observés pour les anions complexes $AgCl_2^-$ et AgI_2^-. Il est donc vraisemblable que l'addition de méthanol au diméthylsulfoxyde stabilise le pouvoir solvatant du milieu solvant à l'égard des espèces anioniques volumineuses et très polarisables.

IV.4. Comportement de la molécule d'acide acétique

Depuis fort longtemps, de nombreux auteurs (110 à 113) ont interprété la variation de dissociation des acides avec le milieu solvant en l'attribuant uniquement à la modification de solvatation des ions formés. Cependant, N.A. ISMAILOV et coll. (114) ont montré que la variation de solvatation de la molécule d'acide lors d'un changement de milieu est loin d'être négligeable. Afin de mesurer l'importance du phénomène, nous avons évalué le coefficient d'activité de transfert de la molécule d'acide acétique du méthanol à ses mélanges avec le diméthylsulfoxyde.

Compte tenu des études précédentes relatives au comportement des cations et des anions, nous avons déterminé le paramètre de transfert de cette molécule par l'intermédiaire de la relation :

$$\log {}^{M}T^{S}_{AcOH} = pK_A^M - pK_A^S + \log {}^{M}T^{S}_{AcO^-} + \log {}^{M}T^{S}_{H^+}$$

K_A^M et K_A^S étant les constantes d'acidité de l'acide acétique dans le méthanol d'une part et dans les mélanges d'autre part.

Cette expression peut également s'écrire :

$$\log {}^{M}_{T}S_{AcOH} = pK^{M}_{A} - pK^{S}_{A} + pKs^{S}_{AgAcO(s)} - pKs^{M}_{AgAcO(s)} + \frac{E^{oS}_{H_2(g)/H^+} - E^{oS}_{Ag(s)/Ag^+}}{0,059} + \frac{E^{oM}_{Ag(s)/Ag^+} - E^{oM}_{H_2(g)}}{0,059}$$

La molécule d'acide acétique étant un soluté électriquement neutre, l'évaluation de son paramètre de transfert n'implique aucune hypothèse extra-thermodynamique.

IV.4.1. Détermination de la constante d'acidité

L'électrode à hydrogène est indicatrice de l'activité du proton dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde (35).

En présence d'un acide faible HA et de sa base conjuguée A^-, la réaction de fonctionnement de l'électrode à hydrogène est :

$$2\ HA + 2e \rightleftharpoons 2\ A^- + H_2(g)$$

Dans ces conditions, la loi de NERNST est de la forme

$$E^S = E^{oS}_{H_2(g)/H^+} - 0,059\ pK_A - 0,059 \log \frac{|A^-|}{|HA|}$$

Pour déterminer le pK_A de l'acide acétique dans les mélanges, nous avons donc utilisé la potentiométrie. Les mesures potentiométriques à courant nul ont été effectuées sur des solutions tampons (0,01 M) saturées d'hydrogène à la pression atmosphérique et à la température de 25°C.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

Constante d'acidité de l'acide acétique dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde (μ=0,06)

X	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
pK_A	9,1±0,1	9,1±0,1	9,1±0,1	9,2 ± 0,1	9,5±0,1	10 ± 0,1	10,9±0,1	12,8±0,1

IV.4.2. Solvatation de la molécule d'acide acétique

Les paramètres de transfert de cette molécule sont donnés dans le tableau XXIV ainsi que sur la figure 16.

TABLEAU XXIV

Variation du logarithme du coefficient d'activité de transfert de la molécule d'acide acétique du méthanol aux mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde

X	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$\log {}^{M}\Gamma^{S}_{AcOH}$	0	-0,2±0,5	-0,4±0,5	-0,7±0,5	-0,6±0,5	-0,7±0,5	-1,2±0,5	-1,4±0,5

Quel que soit le mélange méthanol-diméthylsulfoxyde considéré, la molécule d'acide acétique est toujours plus solvatée par les milieux binaires que par le solvant protique. On constate une variation importante du coefficient d'activité de transfert non seulement dans les milieux très riches en méthanol ($X < 0,2$) mais encore dès l'addition de diméthylsulfoxyde au mélange équimoléculaire. Comme pour les anions chlorure et acétate, ce phénomène est lié à l'existence au sein du milieu d'un complexe 1-1 entre les molécules de cosolvants.

Bien que les changements de milieu modifient beaucoup plus la solvatation des ions constitutifs que sont le proton et l'acétate, nos résultats montrent cependant que la solvatation de la molécule d'acide acétique ne peut être négligée pour interpréter les variations de dissociation de cet acide avec la composition des mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde.

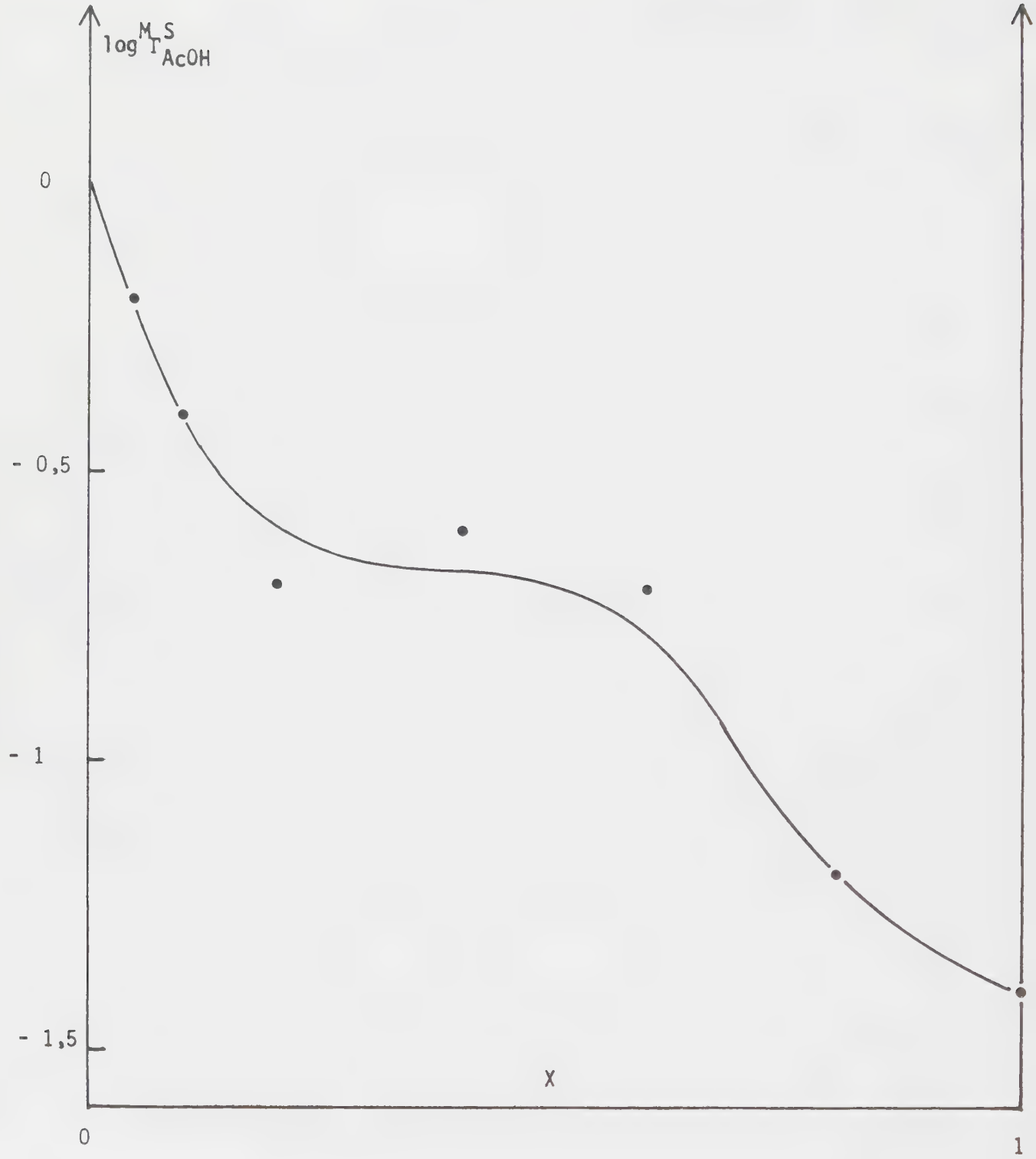


Figure 16 - variation du logarithme du coefficient d'activité de transfert de l'acide acétique du méthanol aux mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.

IV.5. Conclusion

Au cours de cette étude relative aux propriétés solvatantes des mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde, nous avons tenté d'interpréter l'évolution de la solvatation de solutés ioniques et moléculaires à partir de la structure du milieu solvant. Les résultats de nos mesures permettent d'affirmer que :

. les cations sont plus fortement solvatés par les mélanges que par le méthanol. Dès l'addition de diméthylsulfoxyde au solvant protique, la variation des coefficients d'activité de transfert est importante malgré la formation d'un complexe entre les molécules de cosolvants;

. les anions qui sont des accepteurs de liaison hydrogène sont plus solvatés par le méthanol que par les milieux mixtes alors qu'au contraire les anions volumineux et très polarisables sont plus solvatés par les mélanges. Il est possible même que certains mélanges riches en diméthylsulfoxyde aient, vis-à-vis des anions volumineux, un pouvoir solvatant supérieur à celui du solvant aprotique pur.

Nous avons aussi montré que la variation des coefficients d'activité de transfert des solutés, du méthanol aux mélanges, est étroitement liée aux modifications de structure résultant de la formation de complexes 1-1 entre les molécules de cosolvants.

CHAPITRE V

PROPRIETES SOLVATANTES

DES MELANGES EAU-DIMETHYLSULFOXYDE

Parmi les solvants dipolaires aprotiques couramment utilisés, le diméthylsulfoxyde est un milieu réactionnel de choix. Si les cations sont plus fortement solvatés dans ce solvant que dans l'eau, les anions accepteurs de liaison hydrogène y sont, par contre,peu ou pas solvatés; ils sont donc beaucoup plus réactifs que dans le solvant protique. De ce fait,les réactions organiques dans lesquelles un anion intervient peuvent être facilitées par l'emploi des solvants aprotiques (115); ainsi, des réactions qui nécessitent des températures élevées dans l'eau peuvent être réalisées à la température ambiante dans le diméthylsulfoxyde. L'utilisation de ce solvant permet en outre de rendre stéréospécifiques des réactions qui, dans l'eau, s'effectuent suivant deux mécanismes distincts. Cependant, la faible solubilité des composés alcalins tels que l'hydroxyde ou le fluorure de potassium dans le diméthylsulfoxyde pur a conduit les expérimentateurs à choisir comme milieux réactionnels, dans bien des cas, non pas le solvant aprotique pur mais ses mélanges avec l'eau (116 à 120). Nous nous sommes donc proposé d'analyser l'évolution des phénomènes de solvatation dans ces milieux binaires. Nous avons pu étudier le comportement de cations monovalents (H^+,Ag^+,Tl^+,Li^+,Na^+,K^+, Rb^+,Cs^+), d'anions simples et complexes (Cl^-,I^-,N_3^-,SCN^-,AcO^-,BzO^-,I_3^-, AgI_2^-,$AgCl_2^-$,$Ag(SCN)_2^-$) et de composés moléculaires électrolytes (AcOH,BzOH, HN_3) et non électrolytes (I_2,Fc) dans quelques mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

V.I. Comportement des cations

La grande affinité du diméthylsulfoxyde pour les cations est mise en évidence par l'existence de nombreux complexes que donne ce composé avec les métaux de transition en particulier (121,122); elle a été confirmée par les études de spectrométrie infrarouge de A.I. POPOV (96,97). La très forte solvatation exercée par la molécule sur les cations est due aux deux

pôles électroniques actifs qu'elle possède, un "dur" et un "mou" selon la terminologie de R.G. PEARSON (123,124). L'addition à l'eau de ce solvant permet donc d'accroître de façon continue le pouvoir solvatant du milieu à l'égard des espèces cationiques; ce phénomène explique l'intérêt porté aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en échange d'ions (125 à 129). A ce jour, les seules études traitant du comportement des cations dans ces mélanges binaires ont été réalisées par résonance magnétique nucléaire (130 à 134); ces travaux sont relativement peu nombreux : ils ne concernent que les espèces Al^{3+} et Pt^{2+}. Nous avons donc entrepris de poursuivre cette analyse des propriétés solvatantes des mélanges eau-diméthylsulfoxyde et, pour caractériser l'intensité des interactions cation-solvant, nous avons choisi comme paramètre les coefficients d'activité de transfert. Tenant compte des critères proposés par R.G. PEARSON pour classer les cations, nous avons déterminé les paramètres de transfert, de l'eau à quelques mélanges, de deux types de cations monovalents : acides durs (H^+, Li^+, Na^+, K^+) et acides mous (Ag^+, Tl^+, Rb^+ et Cs^+).

V.1.1. Etude expérimentale

V.1.1.1. cas du proton et des cations Ag^+ et Tl^+

Pour évaluer les coefficients d'activité de transfert des cations H^+, Ag^+ et Tl^+, nous avons déterminé les potentiels normaux des systèmes correspondants dans l'eau et dans les mélanges par rapport au potentiel normal du couple ferrocène-ferricinium.

A cet effet, nous avons mesuré expérimentalement les forces électromotrices standard, à 25°C, des piles sans jonction (I) du type :

(I) $\quad Pt(s) \;/\; Fc, Fc^+, M^+ \;/\; M(s)$

Quel que soit le mélange eau-diméthylsulfoxyde considéré, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique comme technique expérimentale de mesure des f.e.m. de piles. Les récents travaux de J.W. DIGGLE et A.J. PARKER (93) confirment l'utilisation justifiée de cette technique dans ces milieux mixtes.

Pour les mélanges dont la fraction molaire en diméthylsulfoxyde est supérieure à X = 0,2, les courbes de voltammétrie cyclique relatives à des solutions de ferrocène 0,01M sont parfaitement symétriques. Dans ces conditions, il est possible de mesurer le potentiel normal du couple Fc/Fc^+ (cf.III.1).

Par contre, dans les mélanges riches en eau (X < 0,2), les courbes voltammétriques obtenues ne sont pas symétriques. En effet, la réduction électrochimique du cation ferricinium, stable en milieu acide, conduit à un dépôt de ferrocène à la surface de l'électrode par suite de la faible solubilité de ce composé dans ces mélanges (cf.V.3.1.1.). Cependant, la valeur de la f.e.m. standard de la pile (I) déterminée dans l'eau pure pour le proton (ΔE^{oE} = 0,390 V) est en bon accord avec celle déduite des résultats de C.L. DE LIGNY (ΔE^{oE} = 0,392 V) (135).

R e m a r q u e

Pour déterminer les potentiels normaux des systèmes $M(s)/M^+$ par rapport à celui du couple Fc/Fc^+, il n'a pas toujours été possible d'utiliser des piles sans jonction analogues à la pile (I) par suite de réactions chimiques entre les espèces dissoutes; ainsi, dans les mélanges dont la fraction molaire en diméthylsulfoxyde est inférieure à 0,6, les ions Ag^+ oxydent le ferrocène. Dans tous ces cas, les piles utilisées présentent une jonction liquide qui est constituée d'une solution de perchlorate de tétraéthylammonium 0,1M dans le mélange solvant étudié.

Nos résultats sont donnés dans les tableaux XXV, XXVI et XXVII ainsi que sur la figure 17.

V.1.1.2. cas des cations alcalins

En milieu hydroorganique, la mesure directe des potentiels normaux des couples de métaux alcalins $M(s)/M^+$ n'est pas réalisable par suite de la réaction du métal sur le solvant. Dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde, nous avons donc été conduit à étudier le comportement des couples $M(Hg)/M^+$ en effectuant des mesures polarographiques à l'électrode à gouttes de mercure.

Nous avons mesuré les potentiels de demi-vague correspondant aux réactions :

$$M^+ + Hg + e \rightleftharpoons M(Hg)$$

Dans le cas d'un système réversible, ces grandeurs sont reliées par les expressions suivantes :

$$(E^1/_2)^S - (E^1/_2)^E = (E^o_{M(Hg)/M^+})^S - (E^o_{M(Hg)/M^+})^E = (E^o_{M(s)/M^+})^S - (E^o_{M(s)/M^+})^E = \frac{RT}{F} Ln\, {}^E\Gamma^S_{M^+}$$

Nous donnons dans le tableau XXVIII ainsi que sur la figure 18 les résultats relatifs aux cations Na^+, K^+, Rb^+ et Cs^+, cations dont nous avons vérifié la réversibilité de la réduction polarographique dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

Dans le cas du lithium, la précision obtenue sur l'évaluation du coefficient d'activité de transfert par la technique polarographique devient de plus en plus médiocre lorsque la teneur du milieu solvant en diméthylsulfoxyde augmente. Dans le solvant organique pur, la différence entre le coefficient d'activité de transfert de ce cation déduit des potentiels normaux du couple $Li(s)/Li^+$ (136) d'une part et celui évalué à partir des potentiels de demi-vague d'autre part est supérieure à deux unités de logarithme. Dans les mélanges dont la fraction molaire en diméthylsulfoxyde est inférieure à 0,6, nous pensons que la connaissance des potentiels de demi-vague permet d'évaluer le coefficient d'activité de transfert avec une précision supérieure à 0,4 unité de logarithme. Dans ces milieux comme dans l'eau pure (137), la réduction du cation Li^+ apparaît en effet comme réversible. Nous avons donc uniquement fait état dans le tableau XXVIII ainsi que sur la figure 18 des variations du coefficient d'activité de transfert du cation Li^+ dans les mélanges riches en eau.

V.1.2. Solvatation des cations

L'analyse des courbes $\log {}^E\Gamma^S_{M^+} = f(X)$ (figures 17 et 18) montre que du point de vue de la solvatation des cations, on peut distinguer trois catégories de mélanges eau-diméthylsulfoxyde :

- les mélanges très riches en eau $0 < X < 0,1$
- les mélanges riches en diméthylsulfoxyde $0,8 < X < 1$
- les mélanges intermédiaires $0,1 < X < 0,8$

Nous tenterons d'interpréter les phénomènes de solvatation dans chacun de ces domaines.

TABLEAU XXV

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert du proton de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

X_{DMSO}	$E'^{o}_{H_2(g)/H^+}$ (V)	$\Delta G^{o}_{t}(H^+)$ kcal.ion g^{-1}	$\log {}^{E}\gamma^{S}_{H^+}$
0	- 0,390	0	0
0,01	- 0,392	- 0,050	- 0,05 ± 0,1
0,025	- 0,395	- 0,110	- 0,1 ± 0,1
0,05	- 0,397	- 0,160	- 0,1 ± 0,1
0,075	- 0,410	- 0,480	- 0,35 ± 0,1
0,1	- 0,426	- 0,830	- 0,6 ± 0,1
0,15	- 0,465	- 1,740	- 1,3 ± 0,1
0,2	- 0,500	- 2,550	- 1,9 ± 0,1
0,3	- 0,564	- 4,000	- 2,9 ± 0,1
0,4	- 0,618	- 5,250	- 3,8 ± 0,1
0,5	- 0,654	- 6,080	- 4,4 ± 0,1
0,6	- 0,680	- 6,680	- 4,9 ± 0,1
0,7	- 0,695	- 7,070	- 5,2 ± 0,1
0,8	- 0,706	- 7,340	- 5,4 ± 0,1
0,9	- 0,713	- 7,530	- 5,5 ± 0,1
0,925	- 0,716	- 7,590	- 5,5 ± 0,1
0,95	- 0,718	- 7,640	- 5,6 ± 0,1
0,975	- 0,723	- 7,740	- 5,7 ± 0,1
1	- 0,730	- 7,890	- 5,8 ± 0,1

N.B. Le potentiel normal du couple $H_{2(g)}/H^+$ est mesuré par rapport à celui du couple ferrocène/ferricinium.

TABLEAU XXVI

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert du cation Ag^+ de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

X_{DMSO}	$E'^{o}_{Ag(s)/Ag^+}$ (V)	$\Delta G^{o}_{t}(Ag^+)$ kcal.ion g^{-1}	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Ag^+}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Ag^+} - \log {}^{E}\Gamma$
0	0,407	0	0	0
0,025	0,405	- 0,070	- 0,05 ± 0,1	0,05 ± 0,1
0,05	0,404	- 0,100	- 0,05 ± 0,1	0,05 ± 0,1
0,075	0,393	- 0,360	- 0,25 ± 0,1	0,1 ± 0,1
0,1	0,378	- 0,670	- 0,5 ± 0,1	0,1 ± 0,1
0,15	0,338	- 1,600	- 1,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1
0,2	0,300	- 2,480	- 1,8 ± 0,1	0,1 ± 0,1
0,3	0,225	- 4,230	- 3,1 ± 0,1	- 0,2 ± 0,1
0,4	0,156	- 5,840	- 4,3 ± 0,1	- 0,5 ± 0,1
0,5	0,101	- 7,120	- 5,2 ± 0,1	- 0,8 ± 0,1
0,6	0,057	- 8,150	- 6 ± 0,1	- 1,1 ± 0,1
0,7	0,020	- 9,000	- 6,6 ± 0,1	- 1,4 ± 0,1
0,8	- 0,009	- 9,690	- 7,1 ± 0,1	- 1,7 ± 0,1
0,9	- 0,031	-10,190	- 7,4 ± 0,1	- 1,9 ± 0,1
0,95	- 0,044	-10,480	- 7,6 ± 0,1	- 2 ± 0,1
1	- 0,052	-10,690	- 7,8 ± 0,1	- 2 ± 0,1

N.B. Le potentiel normal du couple $Ag(s)/Ag^+$ est mesuré par rapport à celui du couple ferrocène-ferricinium.

TABLEAU XXVII

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert du cation Tl^+ de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	$E'^{o}_{Tl(s)/Tl^+}$ (V)	$\Delta G^{o}_{t}(Tl^+)$ kcal.ion g^{-1}	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Tl^+}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Tl^+} - \log {}^{E}\Gamma^{S}_{H^+}$
0	- 0,728	0	0	0
0,025	- 0,730	- 0,070	- 0,05 ± 0,1	0,05 ± 0,1
0,05	- 0,730	- 0,070	- 0,05 ± 0,1	0,05 ± 0,1
0,1	- 0,735	- 0,160	- 0,1 ± 0,1	0,5 ± 0,1
0,15	- 0,755	- 0,620	- 0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1
0,2	- 0,785	- 1,300	- 1 ± 0,1	0,9 ± 0,1
0,3	- 0,850	- 2,840	- 2,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1
0,4	- 0,908	- 4,180	- 3 ± 0,1	0,8 ± 0,1
0,5	- 0,954	- 5,250	- 3,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1
0,6	- 0,994	- 6,180	- 4,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1
0,7	- 1,022	- 6,840	- 5 ± 0,1	0,2 ± 0,1
0,8	- 1,048	- 7,440	- 5,4 ± 0,1	0 ± 0,1
0,9	- 1,068	- 7,900	- 5,8 ± 0,1	- 0,3 ± 0,1
0,95	- 1,077	- 8,060	- 5,9 ± 0,1	- 0,2 ± 0,1
1	- 1,084	- 8,220	- 6 ± 0,1	- 0,2 ± 0,1

B. Le potentiel normal du couple $Tl(s)/Tl^+$ est mesuré par rapport à celui du couple ferrocène-ferricinium.

TABLEAU XXVIII

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert des cations alcalins de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	$E'_{1/2}(Li^+)$ (V)	$E'_{1/2}(Na^+)$ (V)	$E'_{1/2}(K^+)$ (V)	$E'_{1/2}(Rb^+)$ (V)	$E'_{1/2}(Cs^+)$ (V)	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Li^+}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Na^+}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{K^+}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Rb^+}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Cs^+}$
0	- 2,466	- 2,249	- 2,281	- 2,276	- 2,248	0	0	0	0	0
0,05	- 2,468	- 2,237	- 2,263	- 2,253	- 2,227	0 ± 0,2	+ 0,2 ± 0,1	+ 0,3 ± 0,1	+ 0,4 ± 0,1	+ 0,4 ± 0,1
0,1	- 2,478	- 2,247	- 2,268	- 2,260	- 2,236	- 0,2 ± 0,3	0 ± 0,1	+ 0,2 ± 0,1	+ 0,3 ± 0,1	+ 0,3 ± 0,1
0,2	- 2,537	- 2,277	- 2,293	- 2,288	- 2,267	- 1,2 ± 0,4	- 0,5 ± 0,1	- 0,2 ± 0,1	- 0,2 ± 0,1	- 0,3 ± 0,1
0,4	- 2,636	- 2,350	- 2,362	- 2,356	- 2,335	- 2,9 ± 0,4	- 1,7 ± 0,1	- 1,4 ± 0,1	- 1,4 ± 0,1	- 1,5 ± 0,1
0,6		- 2,418	- 2,429	- 2,417	- 2,396		- 2,9 ± 0,1	- 2,5 ± 0,1	- 2,4 ± 0,1	- 2,5 ± 0,1
0,8		- 2,464	- 2,478	- 2,462	- 2,436		- 3,7 ± 0,1	- 3,3 ± 0,1	- 3,2 ± 0,1	- 3,2 ± 0,1
1		- 2,495	- 2,510	- 2,493	- 2,465		- 4,2 ± 0,1	- 3,9 ± 0,1	- 3,7 ± 0,1	- 3,7 ± 0,1

N.B. Les potentiels de demi-vague ($E'_{1/2}$) sont donnés par rapport au potentiel normal du couple ferrocène-ferricinium.

V.1.2.1. mélanges très riches en eau

En adoptant comme hypothèse de travail celle de H. STREHLOW relative au couple ferrocène-ferricinium, M. LE DEMEZET (87) a évalué les coefficients d'activité de transfert de cations monovalents et divalents de l'eau au diméthylsulfoxyde pur. Les résultats de cet auteur permettent d'affirmer que les cations sont plus fortement solvatés par le diméthylsulfoxyde que par l'eau. Comme pour les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde (cf.III.1) et méthanol-diméthylsulfoxyde (cf.IV.1), on attend une variation importante des paramètres de transfert des cations dès l'addition de diméthylsulfoxyde à l'eau. L'examen des figures 17 et 18 montre que les phénomènes sont très différents de ceux observés dans les mélanges binaires étudiés précédemment. En effet, les coefficients d'activité de transfert des cations varient peu de l'eau à ces milieux. Nous pensons que ce comportement est lié au fait que les molécules de solvant organique stabilisent la structure tridimensionnelle de l'eau (cf.I.2.3.2.); les molécules de diméthylsulfoxyde sont emprisonnées dans des amas de molécules d'eau, leur influence étant ainsi considérablement limitée. Dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde très riches en eau, les cations semblent donc uniquement solvatés par les molécules d'eau.

Les cations alcalins sont même moins solvatés dans ces milieux que dans l'eau. La diminution de la solvatation est d'autant plus importante que le caractère briseur de structure de l'ion est élevé; ce résultat est également compatible avec une augmentation de la structure liée de l'eau. Les récents travaux de R. FUCHS et C.P. HAGAN (138) viennent corroborer cette interprétation. Ces auteurs ont évalué les enthalpies de transfert de cations et d'anions en adoptant l'hypothèse de E. GRUNWALD appliquée au tétraphénylborate de tétraphénylphosphonium (cf.II.2.2.4). D'après leurs mesures, le cation Na^+ est moins solvaté dans les mélanges très riches en eau que dans l'eau. Cependant, nos résultats et ceux de ces auteurs ne sont pas rigoureusement comparables dans la mesure où le facteur entropique n'est pas connu. Par contre, les conclusions de J.C. LAFANECHERE (139,140) qui a étudié les interactions ion-solvant à partir de mesures de viscosité sont différentes. L'augmentation importante du coefficient B de la loi de JONES-DOLE dans le cas du cation Na^+ a en effet conduit cet auteur à émettre l'hypothèse que, dès l'addition de diméthylsulfoxyde à

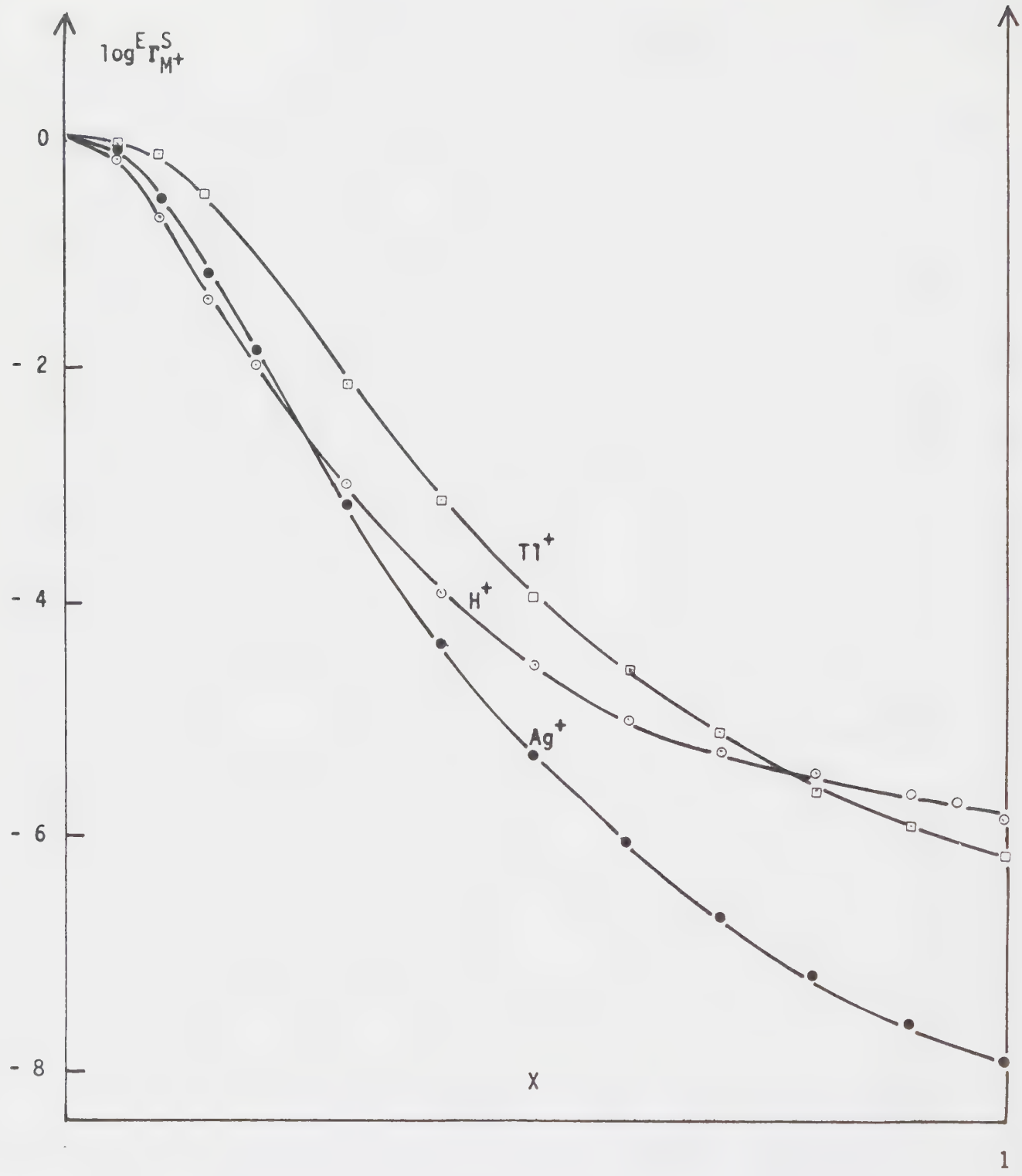


Figure 17 - variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert des cations de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.
H^+ ( ); Ag^+ (●); Tl^+ (□).

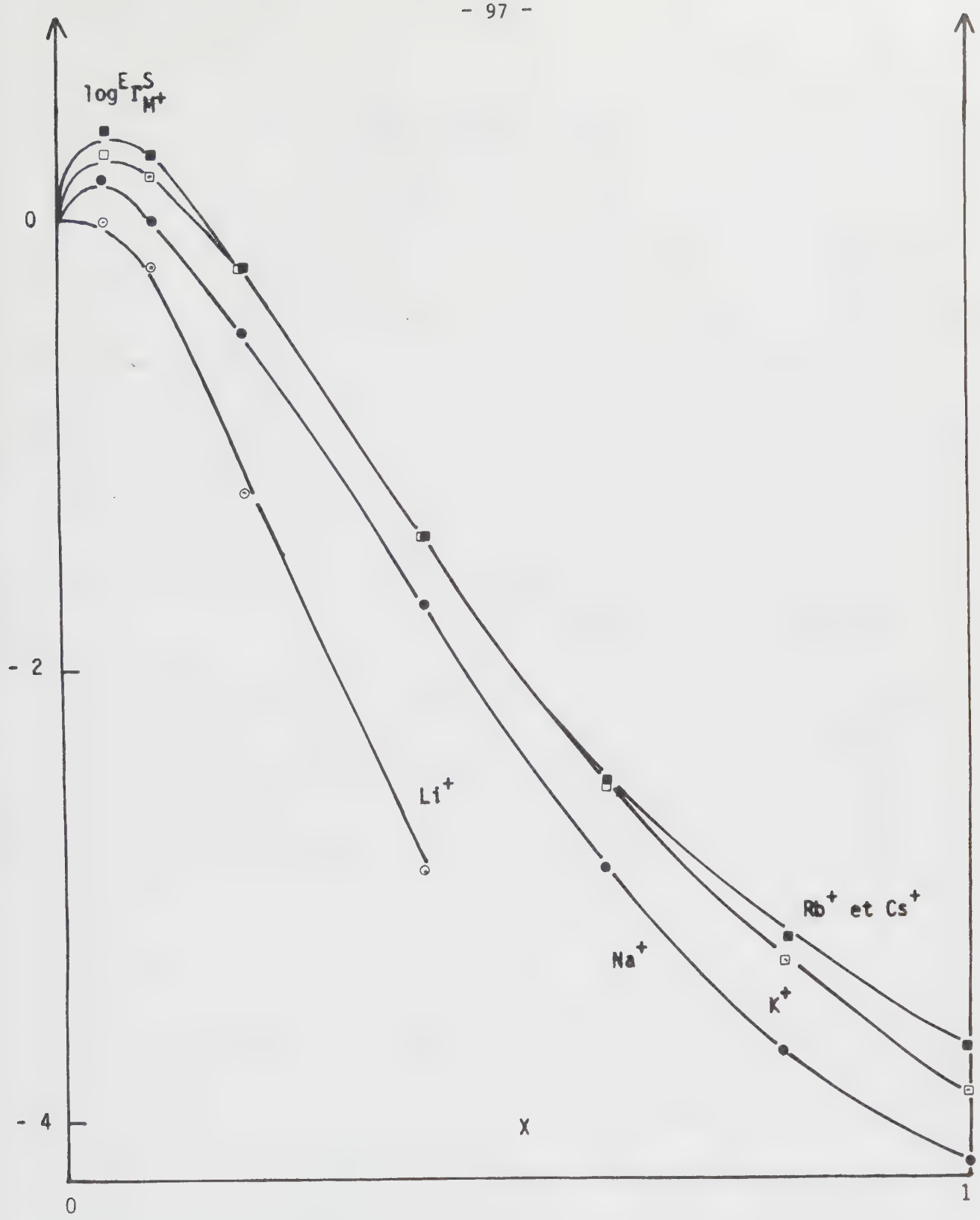


Figure 18 - variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert des cations alcalins de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.
Li^+ (○); Na^+ (●); K^+ (□); Rb^+ et Cs^+ (■)

l'eau, les molécules du solvant organique sont susceptibles d'intervenir dans la première couche de solvatation des cations.

L'étude des interactions spécifiques cation-solvant dans ces milieux binaires par la méthode des coefficients de transfert peut aussi conduire à des interprétations opposées selon l'hypothèse de travail choisie. Ayant évalué le coefficient d'activité de transfert du cation Cs^+ en adoptant l'hypothèse relative au couple ferrocène-ferricinium, nous sommes donc en mesure de comparer directement deux hypothèses extrathermodynamiques classiques; celle de H. STREHLOW ($^{E}\Gamma^{S}_{Fc} = {}^{E}\Gamma^{S}_{Fc^+}$) d'une part et celle de V.A. PLESKOV ($^{E}\Gamma^{S}_{Cs^+} = 1$) d'autre part. Sur la figure 19 nous avons représenté les variations des coefficients d'activité de transfert du cation Ag^+ évalués par ces deux hypothèses. La comparaison des résultats montre qu'il n'est pas étonnant de trouver dans la littérature des analyses différentes sur la solvatation des cations dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde très riches en eau (141).

La nature de l'hypothèse adoptée pour évaluer le coefficient d'activité de transfert des ions individuels n'intervenant pas dans le calcul de l'expression $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Ag^+} - \log {}^{E}\Gamma^{S}_{H^+}$ (figure 20), nos résultats peuvent être comparés à ceux publiés par J.P. MOREL (142). Cet auteur a étudié les équilibres des couples d'ions (H^+,Cl^-) et (Ag^+,Cl^-) dans quelques mélanges eau-diméthylsulfoxyde et mesuré la différence

$$\Delta G^{o}(Ag^+,Cl) - \Delta G^{o}(H^+,Cl^-)$$

qui caractérise la réaction :

$$Ag(s) + H^+ \text{ (solvaté)} \rightleftharpoons Ag^+\text{(solvaté)} + \frac{1}{2} H_2(g)$$

pour un solvant donné.

La détermination de cette quantité dans l'eau pure et dans les mélanges permet d'évaluer la solvatation relative des ions Ag^+ et H^+. Les valeurs de J.P. MOREL et les nôtres sont en très bon accord comme le montre la figure 20.

Les valeurs positives croissantes de l'expression $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Ag^+} - \log {}^{E}\Gamma^{S}_{H^+}$ montrent que le potentiel chimique du proton H^+ décroît plus vite que celui du cation Ag^+ lorsque le milieu s'enrichit en diméthylsulfoxyde.

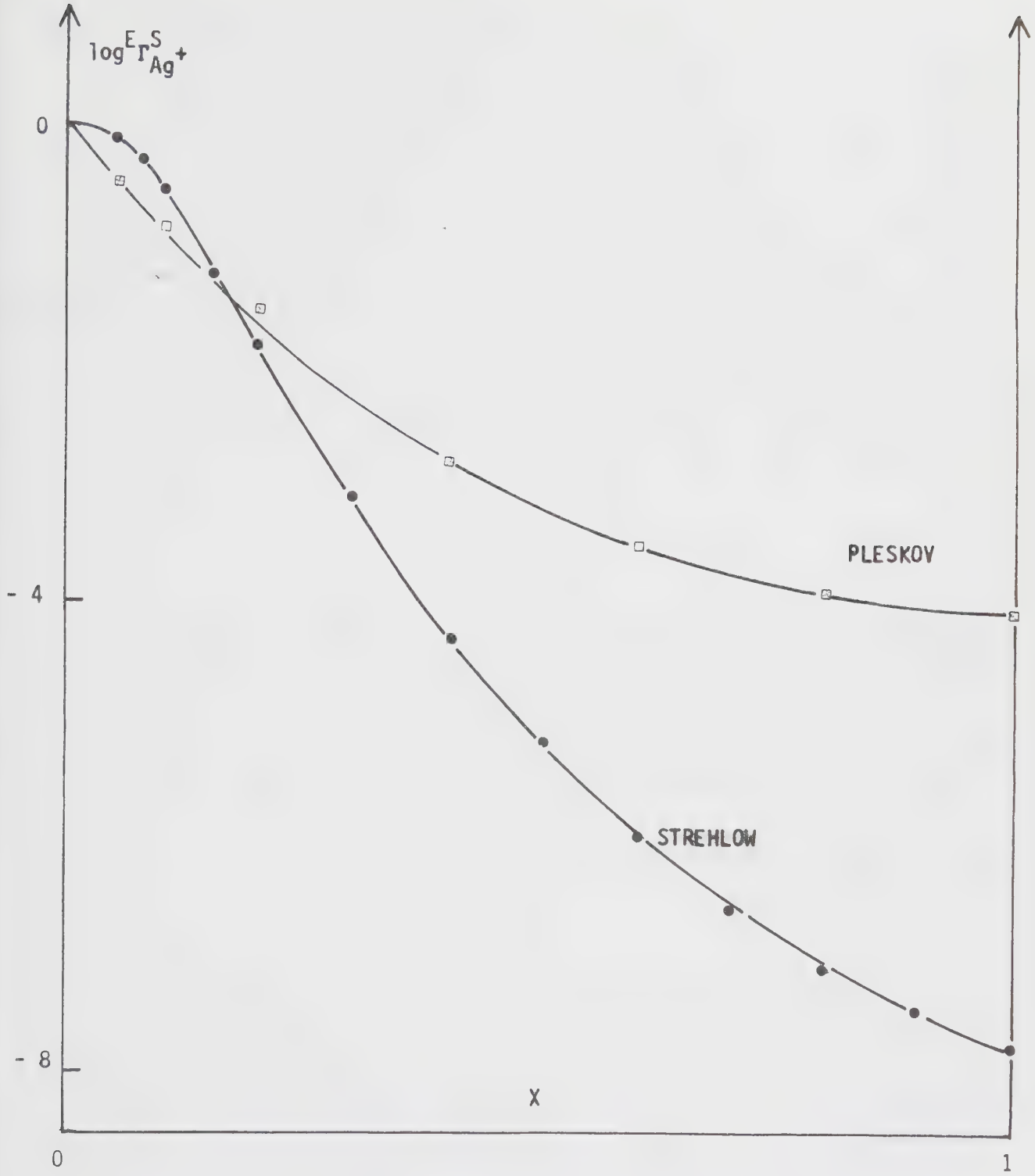


Figure 19 - variation du logarithme du coefficient d'activité de transfert du cation Ag^+ de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.
hypothèse de PLESKOV (□); hypothèse de STREHLOW (●).

Les phénomènes sont donc très différents de ceux observés dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde (cf.IV.1.). Il est possible d'expliquer cette variation à partir de la classification des acides et des bases de R.G. PEARSON (123,124). Dans cette classification, le proton est un acide dur qui a tendance à se lier aux atomes peu polarisables comme l'atome d'oxygène de la molécule d'eau, alors que le cation Ag^+ est un acide mou qui se lie de préférence aux atomes polarisables. Expérimentalement, on constate que le proton est plus fortement solvaté dans l'eau que le cation Ag^+ ($\Delta H_{solv.}(H^+) - \Delta H_{solv.}(Ag^+) = 146$ Kcal.ion g^{-1}) (143). Dans les milieux très riches en eau, les cations M^+ sont solvatés uniquement par des molécules d'eau selon des interactions cation-dipôle :

La présence de diméthylsulfoxyde dans l'eau augmente de façon sensible la basicité du milieu; on peut donc admettre que la densité électronique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau devient plus importante. Dans ces conditions, il est logique que la variation du coefficient d'activité de transfert du proton soit plus rapide que celle du cation Ag^+, les interactions

étant plus affectées que les interactions .

Ces remarques sont également valables pour le cation Tl^+ (acide mou dans la classification de R.G. PEARSON) qui se lie de préférence aux atomes polarisables. La figure 20 montre que la différence $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{M^+} - \log {}^{E}\Gamma^{S}_{H^+}$ est plus importante dans le cas du thallium(I) que dans celui de l'argent(I). Ceci est justifié par le fait que le cation Tl^+ possède deux électrons sur sa dernière couche électronique ($6\,s^2$); or le phénomène d'écran des couches s^2 serait plus important que celui des couches d^{10} de l'argent(I) (144).

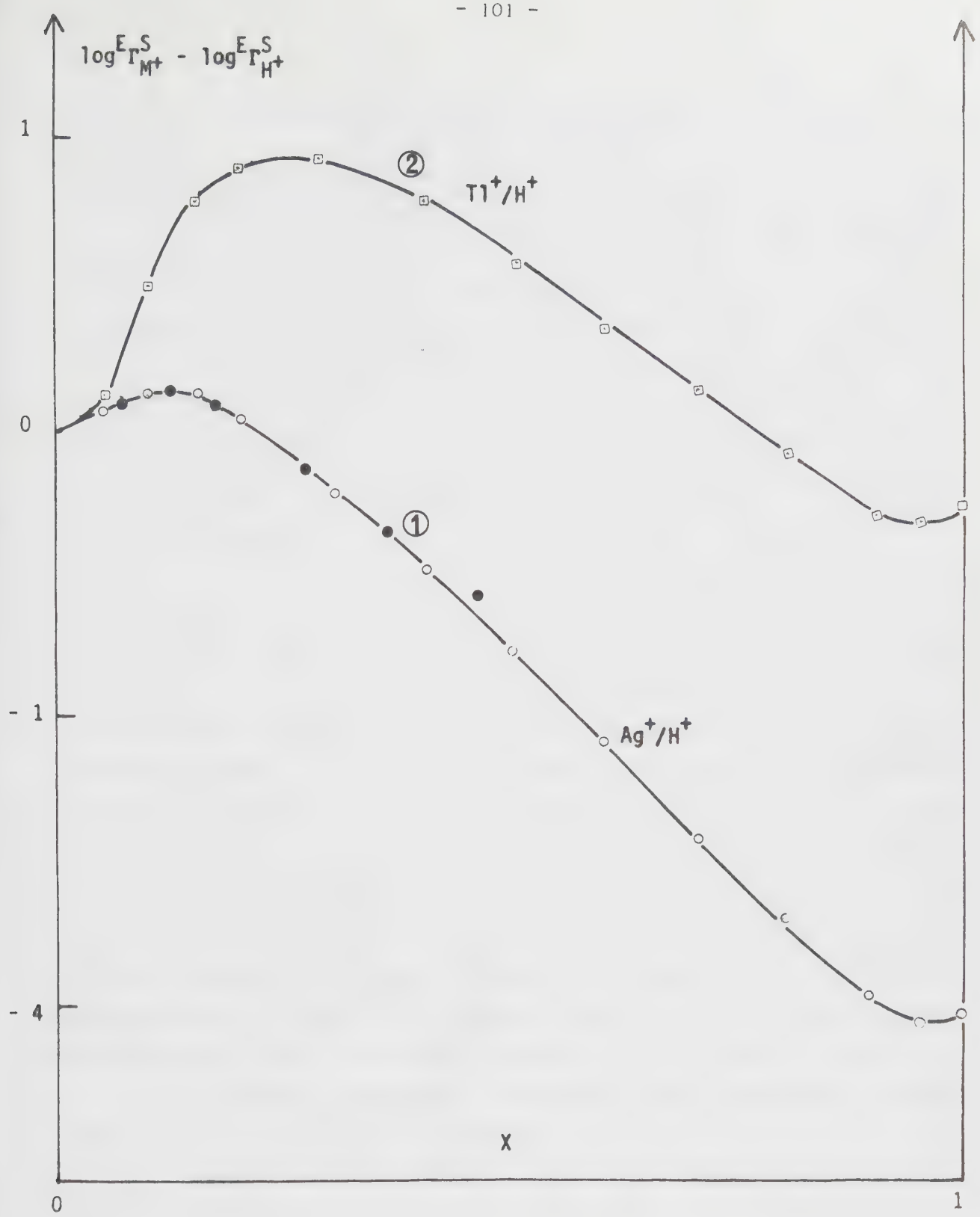


Figure 20 -variation de la solvatation relative des cations M^+ et H^+ en fonction de la fraction molaire X de diméthylsulfoxyde dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde.
Courbe 1 : Ag^+/H^+, (○) nos résultats; (●) résultats de MOREL;
Courbe 2 : Tl^+/H^+.(□)

V.1.2.2. mélanges riches en diméthylsulfoxyde

La faible variation des coefficients d'activité de transfert ($\log {}^{E}\Gamma^{S}_{M^+}$) enregistrée dans cette zone nous permet de conclure à une solvatation prépondérante des cations étudiés par les molécules de diméthylsulfoxyde. La grande affinité de ce solvant pour les cations est due aux deux centres donneurs d'électrons que sont les atomes d'oxygène et de soufre de la molécule de diméthylsulfoxyde.

Dans la plupart des cas, le centre donneur d'électrons est l'atome d'oxygène. Les seules espèces cationiques connues pour se lier au diméthylsulfoxyde par l'atome de soufre sont le platine(II), le palladium(II), l'irridium(III) et le rhodium(II) (145 à 149). Dans le cas du cation Pd^{2+}, il semble même que les atomes d'oxygène et de soufre interviennent simultanément dans la coordination (150).

Pour rendre compte du fort pouvoir solvatant du diméthylsulfoxyde vis-à-vis du cation Ag^+, J.P. MOREL (64) avait émis l'hypothèse d'une interaction $S \rightarrow Ag^+$ renforcée par la formation d'une liaison π. En effet, l'atome de soufre possède des orbitales d vides; dans ces orbitales il peut recevoir des électrons faiblement retenus sur les couches externes des cations pour former des liaisons π (électrons des orbitales d en particulier) (151), ce qui renforce la liaison de type covalent $S \rightarrow M^+$. Ultérieurement, R.C. PAUL et coll. (152) ont étudié par spectrométrie infrarouge le comportement des cations Ag^+ et Li^+ dans le diméthylsulfoxyde pur. L'analyse des spectres a conduit ces auteurs à conclure à une interaction du cation Ag^+ avec l'oxygène du diméthylsulfoxyde. Etant donné la très faible polarisabilité de l'atome d'oxygène d'une part et la grande affinité du diméthylsulfoxyde pour le cation Ag^+ d'autre part, nous pensons cependant qu'une coordination mixte, comme pour le palladium, n'est pas exclue.

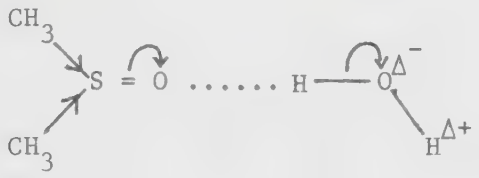
Par contre, les acides durs tels que H^+,Li^+,Na^+ et K^+ se lieront de préférence à la base dure qu'est l'atome d'oxygène de la molécule de solvant.

V.1.2.3. domaine de solvatation mixte

A une faible variation de la fraction molaire en eau ou en solvant organique correspond une variation importante du coefficient d'activité de

transfert du cation M^+. Il est vraisemblable que, dans ces conditions, l'entourage des cations par les molécules d'eau et de diméthylsulfoxyde varie de façon continue (132,153). Etant donné la structure complexe de ces milieux, nous ne proposerons qu'une interprétation générale des phénomènes de solvatation des cations.

Si, dans les mélanges très riches en eau, ($X < 0,1$) les molécules de diméthylsulfoxyde sont emprisonnées dans des amas de molécules d'eau, dans les milieux plus riches en solvant organique, elles détruisent la structure tridimensionnelle de l'eau. La formation d'un complexe par liaison hydrogène entre les molécules de cosolvants conduit à un renforcement de la densité de charge de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (141) :



Quelle que soit la molécule de solvant considérée, sa basicité est supérieure à celle d'une molécule d'eau dans l'eau pure. Il en résulte un accroissement important du pouvoir solvatant de ces mélanges par rapport à celui de l'eau.

V.1.3. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que les cations sont d'une manière générale plus solvatés dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde que dans l'eau. Cependant, la variation du coefficient d'activité de transfert n'est pas la même dans tout le domaine de composition des milieux binaires.

. dans les mélanges très riches en eau ($0 < X < 0,1$), les cations sont uniquement solvatés par les molécules d'eau;

. dans les mélanges riches en diméthylsulfoxyde ($0,8 < X < 1$), on peut conclure à une solvatation préférentielle par les molécules de solvant organique;

. dans les mélanges intermédiaires par contre ($0,1 < X < 0,8$) il est vraisemblable que l'entourage des cations par les molécules d'eau et de diméthylsulfoxyde varie de façon continue.

V.2. Comportement des anions

Les travaux qui font état du comportement des anions dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde sont relativement nombreux et variés (120,154 à 157),conséquence de l'intérêt porté à ces mélanges comme milieux réactionnels d'étude des substitutions nucléophiles bimoléculaires et des substitutions électrophiles unimoléculaires. Dans ces milieux binaires, la réactivité des agents nucléophiles anioniques est fortement augmentée en comparaison de ce qu'elle est dans l'eau pure. Cette propriété des mélanges eau-diméthylsulfoxyde d'accroître la réactivité des anions était prévisible compte tenu des fortes associations par pont hydrogène que donne le diméthylsulfoxyde avec l'eau. Bien souvent, cependant, le problème des interactions spécifiques anion-solvant n'a été l'objet que d'études qualitatives. Nous avons donc entrepris de mesurer quantitativement la variation de solvatation des anions lors d'un changement de composition du milieu solvant. Le coefficient d'activité de transfert du cation Ag^+ étant connu, nous avons retenu d'étudier le comportement d'anions monovalents formant un complexe insoluble avec l'argent(I) : chlorure,iodure,azoture,thiocyanate,acétate et benzoate. La première partie de cet exposé sera donc consacrée à l'étude de la stabilité des complexes de l'argent(I).

V.2.1. Etude des complexes de l'argent(I)

Les formules et les constantes de stabilité des différents complexes ont été déterminées par l'exploitation mathématique des courbes de titrage potentiométrique à intensité nulle (cf.annexe II).

Les mesures ont été effectuées à la température de 25°C, la force ionique étant maintenue constante par un électrolyte indifférent, le perchlorate de tétraéthylammonium à la concentration 0,1M.

V.2.1.1. stabilité des complexes de l'argent(I) dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en eau ($0 < X < 0,4$)

Quel que soit l'anion considéré, nous n'avons mis en évidence que l'espèce insoluble AgA(s).

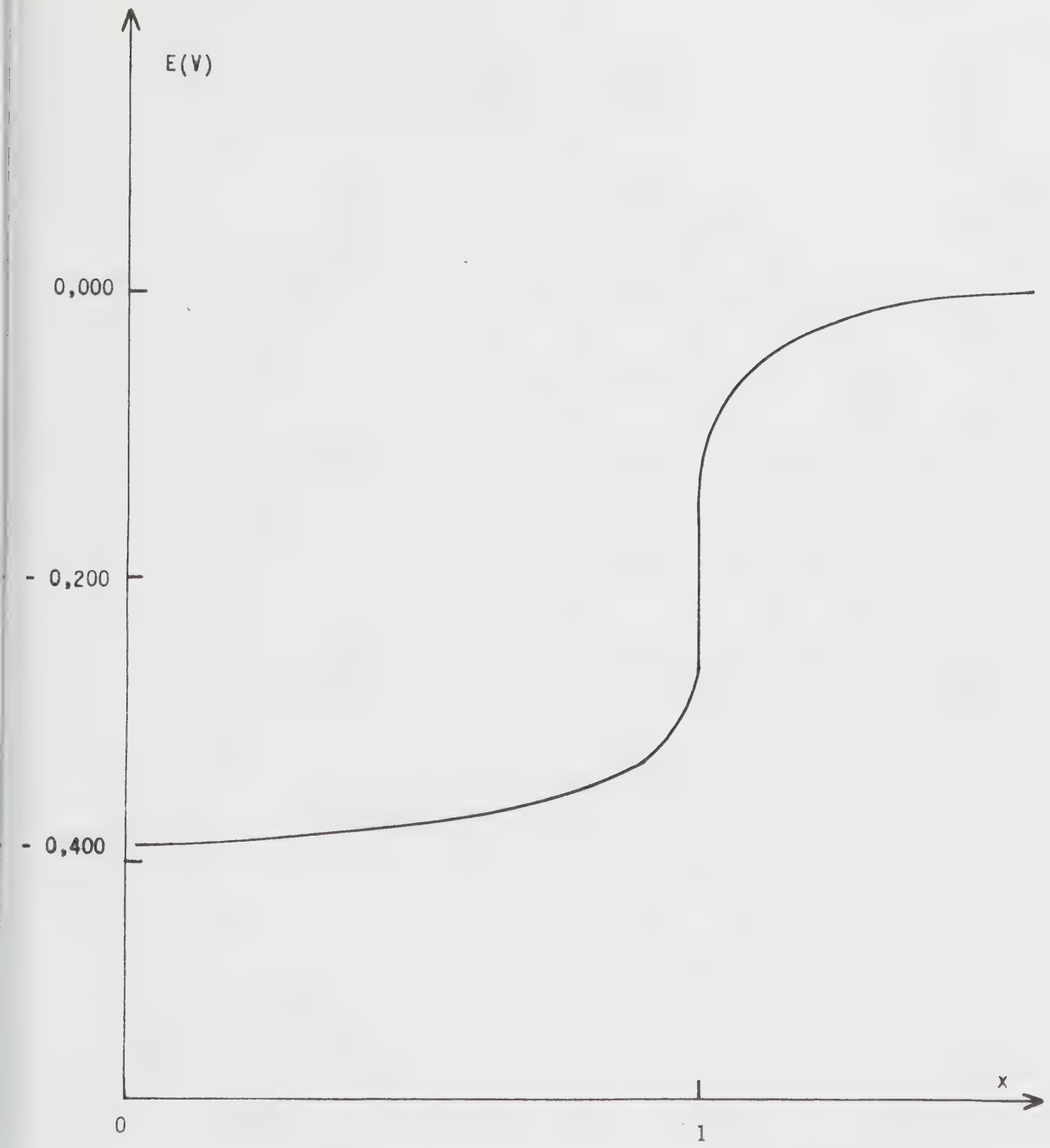


Figure 21 -courbe de titrage potentiométrique de Et_4N SCN 0,01M par $AgClO_4$ dans le mélange eau-diméthylsulfoxyde X_{DMSO} = 0,1.

Lors du titrage d'une solution d'anion A^- par le perchlorate d'argent (figure 21), le sel d'argent précipite dès le début du titrage suivant la réaction

$$A^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgA(s) \qquad Ks = |Ag^+| . |A^-|$$

A une telle réaction correspond pour la courbe de titrage potentiométrique l'équation

$$E = B - 0{,}059 \log(1-x)$$

E étant le potentiel de l'électrode d'argent, x la fraction de réactif titrant ajouté et B une constante dont la valeur est :

$$B = E^o - 0{,}059\ pKs - 0{,}059 \log Co$$

Co étant la concentration initiale de la solution en anion complexant A^-. Comme nous l'avons vérifié, le potentiel E varie linéairement avec $\log(1-x)$, la pente étant de 0,059 V par unité de logarithme. Par extrapolation, on détermine la valeur de la constante B qui permet de calculer le produit de solubilité du sel d'argent insoluble AgA(s).

Nos résultats ainsi que ceux de J.N. BUTLER (158) relatifs à l'anion chlorure sont groupés dans les tableaux XXIX et XXX.

Remarque

Bien que nous n'ayons mis en évidence dans ces milieux que l'espèce insoluble AgA(s), l'existence de complexes anioniques tels AgA_2^- n'est pas exclue (158). Etant donné les stabilités relatives des complexes anioniques et de l'espèce insoluble, seul le produit de solubilité du composé AgA(s) a pu être déterminé dans nos conditions opératoires.

V.2.1.2. stabilité des complexes de l'argent(I) dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en diméthylsulfoxyde (0,4 < X < 1)

V.2.1.2.1. complexes avec l'anion benzoate

Dans le cas de cet anion nous n'avons effectué de mesures que pour les mélanges dont la fraction molaire en solvant organique est inférieure à 0,6. En effet, la solubilité élevée du benzoate d'argent dans les mélanges très riches en diméthylsulfoxyde ne nous a pas permis de déterminer la valeur numérique du produit de solubilité dont la connaissance rend possible l'évaluation du coefficient d'activité de transfert de l'anion benzoate. Nous nous sommes donc limité au cas des mélanges relativement pauvres en diméthylsulfoxyde. Dans ces milieux, nous n'avons mis en évidence que l'espèce insoluble AgBzO(s) dont le produit de solubilité a été déterminé par application de la méthode précédente.

V.2.1.2.2. complexes avec les anions chlorure, azoture et acétate

Dans le diméthylsulfoxyde pur (105), les courbes de titrage conductimétrique et potentiométrique d'une solution de chlorure par le perchlorate d'argent présentent un point singulier pour x = 0,5. Nous avons démontré que le complexe soluble se formant en début de titrage était du type $AgCl_2^-$. Dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde, la position de ce point singulier varie selon la composition du milieu solvant ($x_{sing} < 0,5$). Cependant, nous avons pu montrer qu'à la première partie de la courbe de titrage (figure 22) correspond la formation du complexe anionique soluble AgA_2^- suivant la réaction

$$Ag^+ + 2\ A^- \rightleftharpoons AgA_2^-$$

caractérisée par la constante $\beta_{21} = \dfrac{|AgA_2^-|}{|Ag^+| . |A^-|^2}$

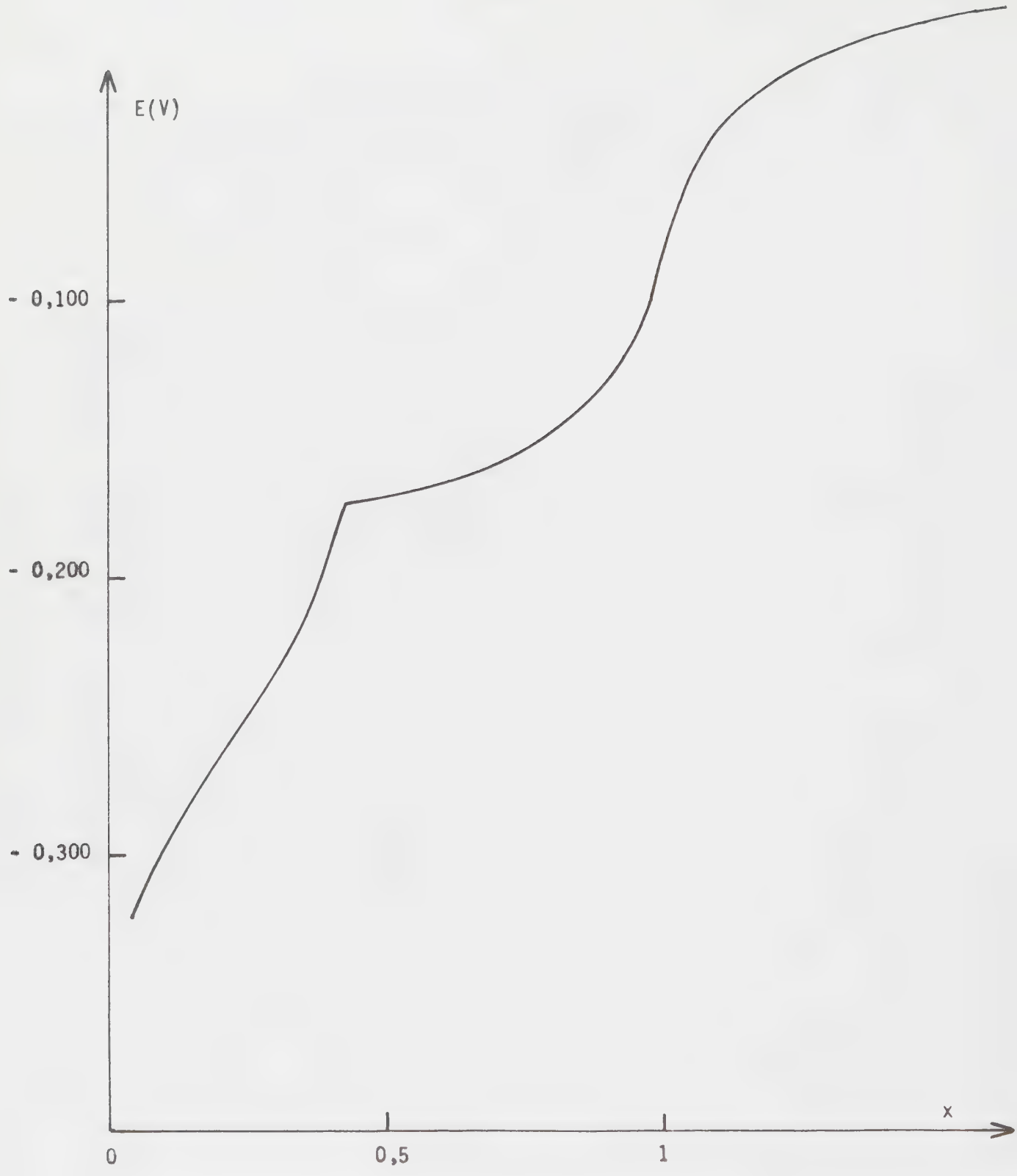


Figure 22 -courbe de titrage potentiométrique de Et_4NN_3 0,03M par $AgClO_4$ dans le mélange eau-diméthylsulfoxyde X_{DMSO} = 0,95.

L'équation de la courbe de titrage potentiométrique est de la forme

$$E = C - 0,059\ (2 \log (1-2x) - \log x)$$

avec $0 < x < 0,5$

et

$$C = E^{o} + 0,059\ p\beta_{21} - 0,059 \log Co$$

Nous avons tracé les variations de E en fonction de $(2 \log(1-2x) - \log x)$ lorsque x varie de 0 à x_{sing}. La courbe obtenue est une droite de pente 0,059 V par unité de logarithme, ce qui confirme l'existence du complexe AgA_2^- dans ce domaine de concentration. Les valeurs de β_{21} consignées dans le tableau XXIX ont été calculées après détermination graphique de la valeur de la constante C.

Par addition d'un excès d'argent, lors de la poursuite du titrage de A^- ($x_{sing} < x < 1$), l'halogénure d'argent précipite suivant la réaction

$$AgA_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons 2\ AgA(s) \qquad Kp = |AgA_2^-| . |Ag^+|$$

Ce phénomène est semblable à celui observé lors de la précipitation de A^- par le perchlorate d'argent. On détermine la valeur de Kp qui permet de calculer le produit de solubilité de l'halogénure d'argent par l'intermédiaire de la relation

$$\beta_{21} . K_s^2 = Kp \text{ (voir tableau XXIX)}$$

V.2.1.2.3. complexes avec l'anion thiocyanate

Dans le diméthylsulfoxyde pur (105), l'anion thiocyanate donne avec l'argent(I), outre l'espèce moléculaire insoluble Ag(SCN)(s), plusieurs complexes anioniques solubles : $Ag(SCN)_2^-$, $Ag_2(SCN)_3^-$ et $Ag_3(SCN)_4^-$. L'existence de ces complexes est révélée par la présence d'un point singulier sur la courbe de titrage potentiométrique pour x voisin de 0,7. Dans les mélanges, par contre, nous n'avons mis en évidence que l'espèce anionique $Ag(SCN)_2^-$ et le composé moléculaire insoluble Ag(SCN)(s). Les résultats concernant les mesures de β_{21} et Ks sont groupés dans le tableau XXX.

V.2.1.2.4. complexes avec l'anion iodure

L'anion iodure donne avec l'argent(I) plusieurs complexes : AgI(s) insoluble, AgI_2^-, $Ag_2I_3^-$ et $Ag_3I_4^-$ solubles. Les courbes de titrage potentiométrique présentent un point singulier pour x = 0,75 (figure 23), ce qui indique la formation du complexe polynucléaire $Ag_3I_4^-$.

La précipitation de l'iodure d'argent a lieu à partir de $Ag_3I_4^-$. On définit la constante de précipitation $Kp = |Ag_3I_4^-| . |Ag^+|$ que l'on peut facilement calculer à partir des mesures expérimentales. Le produit de solubilité de l'iodure d'argent est obtenu en appliquant la relation

$$\beta_{43} . K_s^4 = Kp \text{ (tableau XXX).}$$

. l'analyse des différents résultats (tableaux XXIX et XXX) montre que la variation des produits de solubilité, de l'eau au diméthylsulfoxyde, dépend de l'anion complexant. Ainsi, dans le cas des anions iodure, azoture et thiocyanate les complexes insolubles AgA(s) sont moins stables que dans l'eau alors que, pour les anions chlorure et acétate, on observe le phénomène inverse.

Nous avons utilisé l'ensemble de nos résultats pour déterminer les variations de solvatation des anions simples A^- d'une part et celles des anions complexes de formule générale AgA_2^- d'autre part dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

V.2.2. Solvatation des anions simples

Les coefficients d'activité de transfert des anions minéraux : chlorure, iodure, azoture et thiocyanate ainsi que ceux des anions organiques acétate et benzoate ont été évalués à partir des produits de solubilité de leur sel d'argent ainsi qu'à partir du coefficient d'activité de transfert du cation Ag^+ :

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{A^-} = pK^{S}_{sAgA(s)} - pK^{E}_{sAgA(s)} - \log {}^{E}\Gamma^{S}_{Ag^+}$$

Nos résultats sont groupés dans le tableau XXXI ainsi que sur les figures 24 et 25.

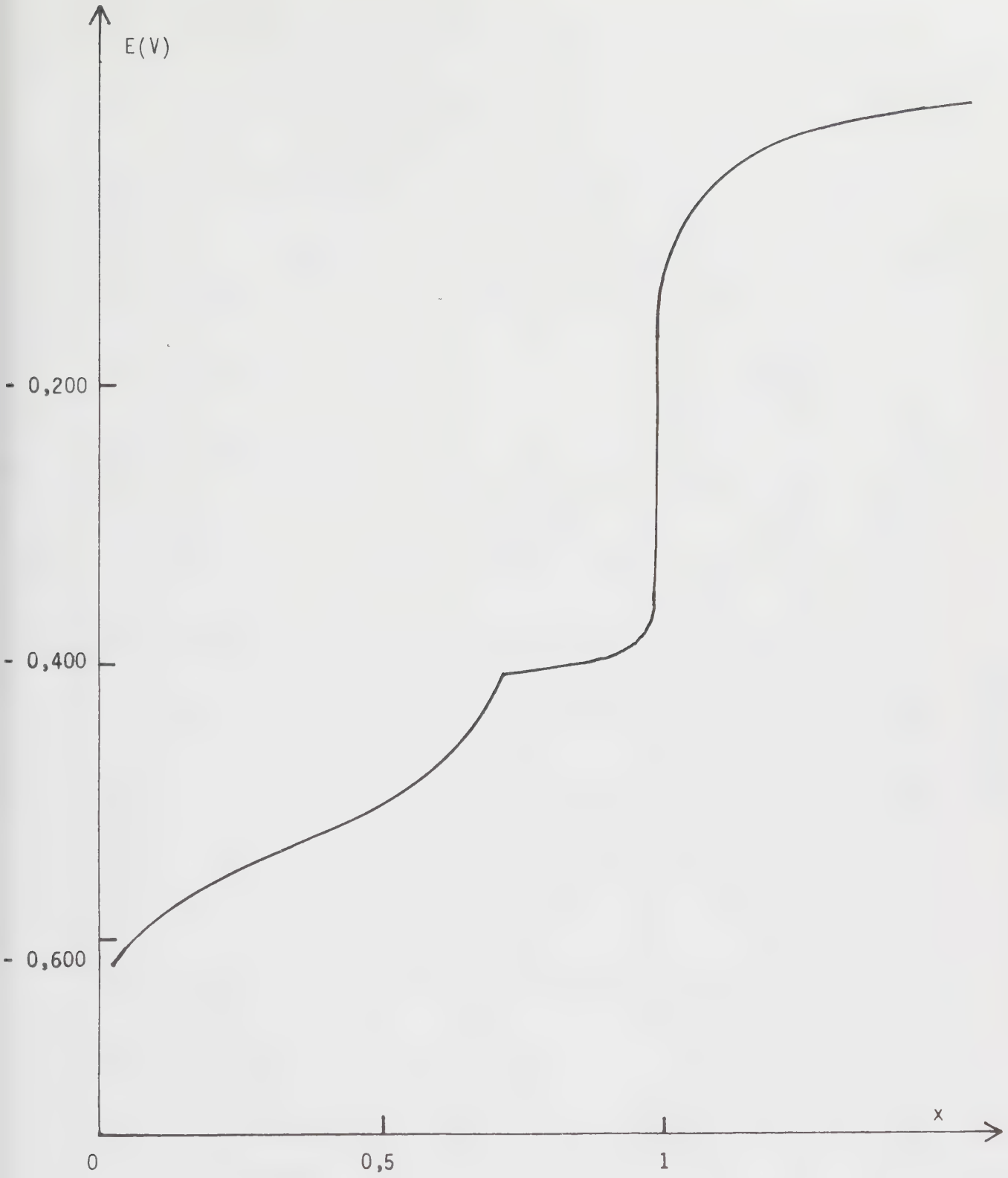


Figure 23 -courbe de titrage potentiométrique de Et_4NI 0,01M par $AgClO_4$ dans le mélange eau-diméthylsulfoxyde X_{DMSO} = 0,6.

TABLEAU XXIX

Stabilité de quelques complexes de l'argent(I)

dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde

(μ = 0,1M)

X_{DMSO}	$p\beta_{21}$			pKs			
	Cl^- (158)	N_3^-	AcO^-	Cl^- (158)	N_3^-	AcO^-	BzO^-
0	- 5,4 (104)	- 4,2 (104)	- 0,6 (104)	9,5	8,3 (177)	2,4 (104)	3,7 (106)
0,05				9,5	8,3 ± 0,1	2,9 ± 0,2	4,1 ± 0,1
0,1				9,5	7,9 ± 0,1	3,3 ± 0,2	4,2 ± 0,1
0,15				9,5			
0,2				9,5	7,6 ± 0,1	3,6 ± 0,1	4,1 ± 0,1
0,3					7,4 ± 0,1	3,9 ± 0,1	3,9 ± 0,1
0,4				9,55	7,2 ± 0,1	4,1 ± 0,1	3,8 ± 0,1
0,6	- 9,2			9,6	6,9 ± 0,1	4,5 ± 0,1	3,5 ± 0,1
0,7	- 9,8			9,7			
0,8	-10,4	- 6,8 ± 0,1	- 5,2 ± 0,1	9,85	6,7 ± 0,1	4,9 ± 0,1	
0,9	-11	- 7 ± 0,1	- 6,2 ± 0,1	10,05	6,9 ± 0,1	5,6 ± 0,1	
0,95	-11,3	- 7,4 ± 0,1	- 6,8 ± 0,1	10,15	7,1 ± 0,1	6,2 ± 0,1	
1	-11,7 0,1	- 8 ± 0,1	- 8,4 ± 0,1	10,4 ±0,1	7,5 ± 0,1	7,1 ± 0,1	

TABLEAU XXX

Stabilité de quelques complexes de l'argent(I) dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde (μ = 0,1M)

X_{DMSO}	$p\beta_{21}$		$p\beta_{32}$		$p\beta_{43}$		pKs	
	SCN^-	I^-	SCN^-	I^-	SCN^-	I^-	SCN^-	I^-
0	- 8,2 (104)	- 11,2 (104)					11,7 (177)	15,8 (177)
0,05								15,6 ± 0,1
0,1							10,7 ± 0,1	15,3 ± 0,1
0,15								14,9 ± 0,1
0,2							10,3 ± 0,1	14,5 ± 0,1
0,3							9,7 ± 0,1	
0,4				- 26,6 ± 0,2			9,1 ± 0,1	13,2 ± 0,1
0,6	- 7,9 ± 0,1	- 12,5 ± 0,1		- 25,2 ± 0,4		- 36,7 ± 0,3	8 ± 0,1	12,2 ± 0,1
0,7	- 7,9 ± 0,1	- 12,6 ± 0,1		- 24,9 ± 0,4		- 36,7 ± 0,3	7,8 ± 0,1	11,9 ± 0,1
0,8	- 8 ± 0,1	- 12,7 ± 0,1		- 24,3 ± 0,4		- 36,7 ± 0,3	7,6 ± 0,1	11,8 ± 0,1
0,9		- 12,7 ± 0,1				- 36,8 ± 0,2		11,8 ± 0,1
0,95		- 12,9 ± 0,1				- 36,9 ± 0,1		11,9 ± 0,1
1	- 8,4 ± 0,1	- 13 ± 0,1	- 15,9 ± 0,3		- 23,5 ± 0,3	- 37,2 ± 0,1	7,6 ± 0,1	12 ± 0,1

TABLEAU XXXI

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert de quelques anions simples de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Cl^-}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{N_3^-}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{SCN^-}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I^-}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{AcO^-}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{BzO^-}$
0	0	0	0	0	0	0
0,05	0,1 ± 0,2	- 0,1 ± 0,2		- 0,1 ± 0,2	0,5 ± 0,4	0,3 ± 0
0,1	0,5 ± 0,2	0,1 ± 0,2	- 0,5 ± 0,2	0 ± 0,2	1,4 ± 0,4	0,8 ± 0
0,15	1,1 ± 0,2	0,7 ± 0,2		0,2 ± 0,2	2,2 ± 0,4	1,5 ± 0
0,2	1,8 ± 0,2	1,2 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,2	3 ± 0,2	2,1 ± 0
0,3	3,1 ± 0,2	2,2 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,2 ± 0,2	4,5 ± 0,2	3,2 ± 0
0,4	4,3 ± 0,2	3,2 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	6 ± 0,2	4,3 ± 0
0,5	5,3 ± 0,2	4 ± 0,2		2,1 ± 0,2	7,1 ± 0,2	5,1 ± 0
0,6	6,1 ± 0,2	4,6 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,4 ± 0,2	8 ± 0,2	5,7 ± 0
0,7	6,8 ± 0,2	5,1 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,7 ± 0,2	8,8 ± 0,2	
0,8	7,5 ± 0,2	5,5 ± 0,2	3 ± 0,2	3,1 ± 0,2	9,6 ± 0,2	
0,85					10 ± 0,2	
0,9	8 ± 0,2	6 ± 0,2		3,5 ± 0,2	10,6 ± 0,2	
0,95	8,3 ± 0,2	6,5 ± 0,2		3,7 ± 0,2	11,5 ± 0,2	
1	8,7 ± 0,2	7 ± 0,2	3,3 ± 0,2	4 ± 0,2	12,5 ± 0,2	

V.2.2.1. cas des anions minéraux

On peut constater que les anions Cl^-, I^-, N_3^- et SCN^- sont, d'une manière générale, moins solvatés dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde que dans l'eau et que, quel que soit le milieu considéré, l'on a

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Cl^-} > \log {}^{E}\Gamma^{S}_{N_3^-} \geq \log {}^{E}\Gamma^{S}_{SCN^-} \simeq \log {}^{E}\Gamma^{S}_{I^-}$$

Ce comportement est justifié par le fait que l'ion Cl^- est un accepteur relativement fort de liaisons hydrogène, ce qui n'est pas le cas des ions N_3^-, I^- et SCN^-. Si l'on admet que ce sont principalement des forces de dispersion qui interviennent dans la solvatation des trois gros ions N_3^-, I^- et SCN^-, l'ordre de solvatation devrait être

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{N_3^-} > \log {}^{E}\Gamma^{S}_{SCN^-} \simeq \log {}^{E}\Gamma^{S}_{I^-}$$

compte tenu de leur polarisabilité respective et de celle de la molécule de diméthylsulfoxyde. Nos résultats confirment cette interprétation.

Si le logarithme du coefficient d'activité de transfert de l'anion chlorure est positif quel que soit le mélange considéré, celui des ions iodure, azoture et thiocyanate est négatif dans les mélanges très riches en eau. Il semble donc que la perturbation due au solvant organique dans ces milieux favorise même la solvatation de ces anions par les molécules d'eau.

V.2.2.2. cas des anions organiques

Les anions acétate et benzoate sont beaucoup moins solvatés dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde que dans l'eau. La solvatation de ces anions met en jeu deux processus simultanés : la terminaison chargée COO^- peut se lier par pont hydrogène aux molécules d'eau libres alors que le reste hydrocarboné renforce la structure liée de l'eau au voisinage du soluté. La variation des coefficients d'activité de transfert des anions acétate et benzoate est importante dans les milieux très riches en eau alors qu'elle est négligeable dans le cas des anions minéraux étudiés. R. ARNAUD (159) a étudié le comportement d'autres anions organiques dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde. Compte tenu des résultats de cet auteur

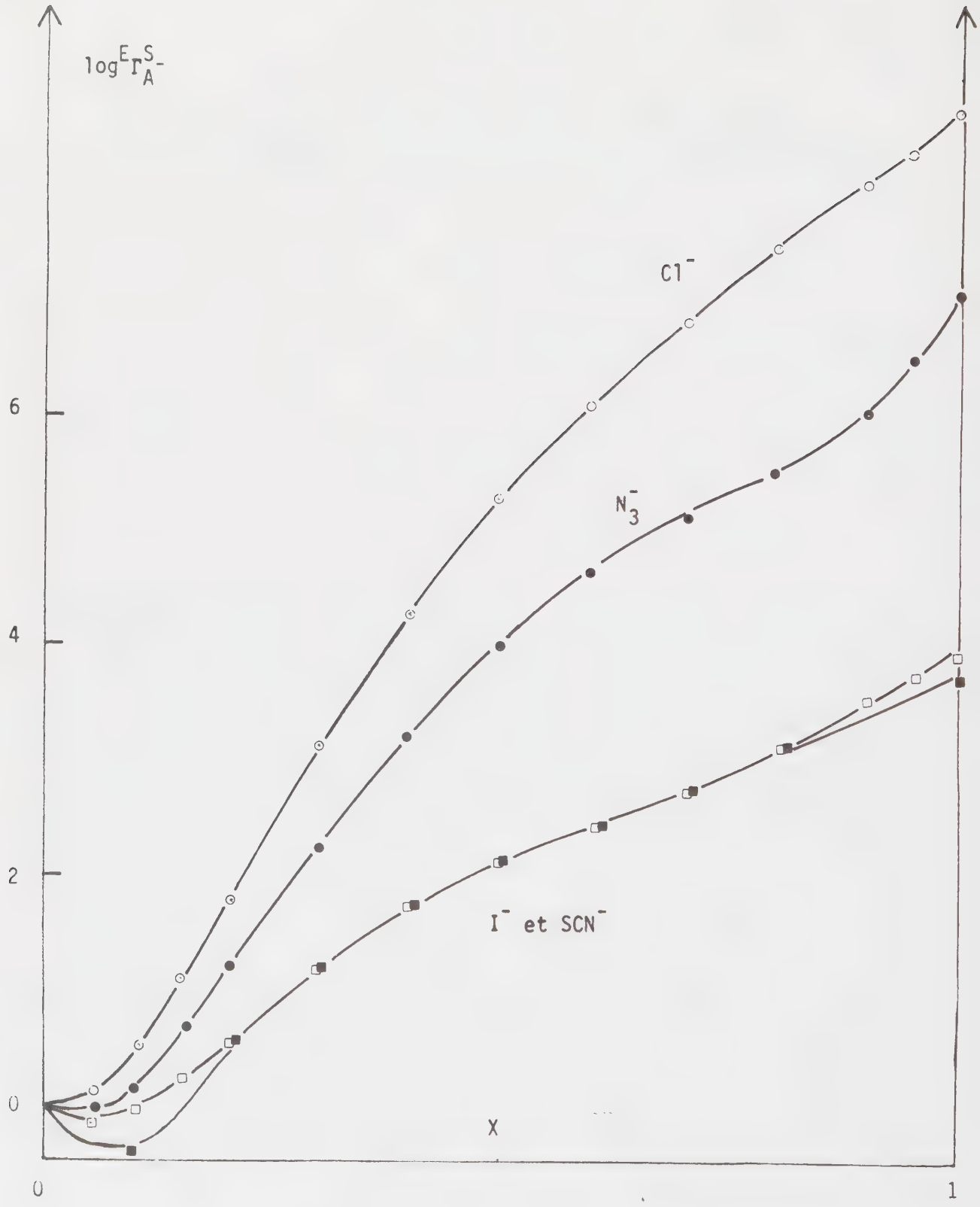


Figure 24 -variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert des anions minéraux de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde. Cl^- (○); N_3^- (●); I^- (□); SCN^- (■).

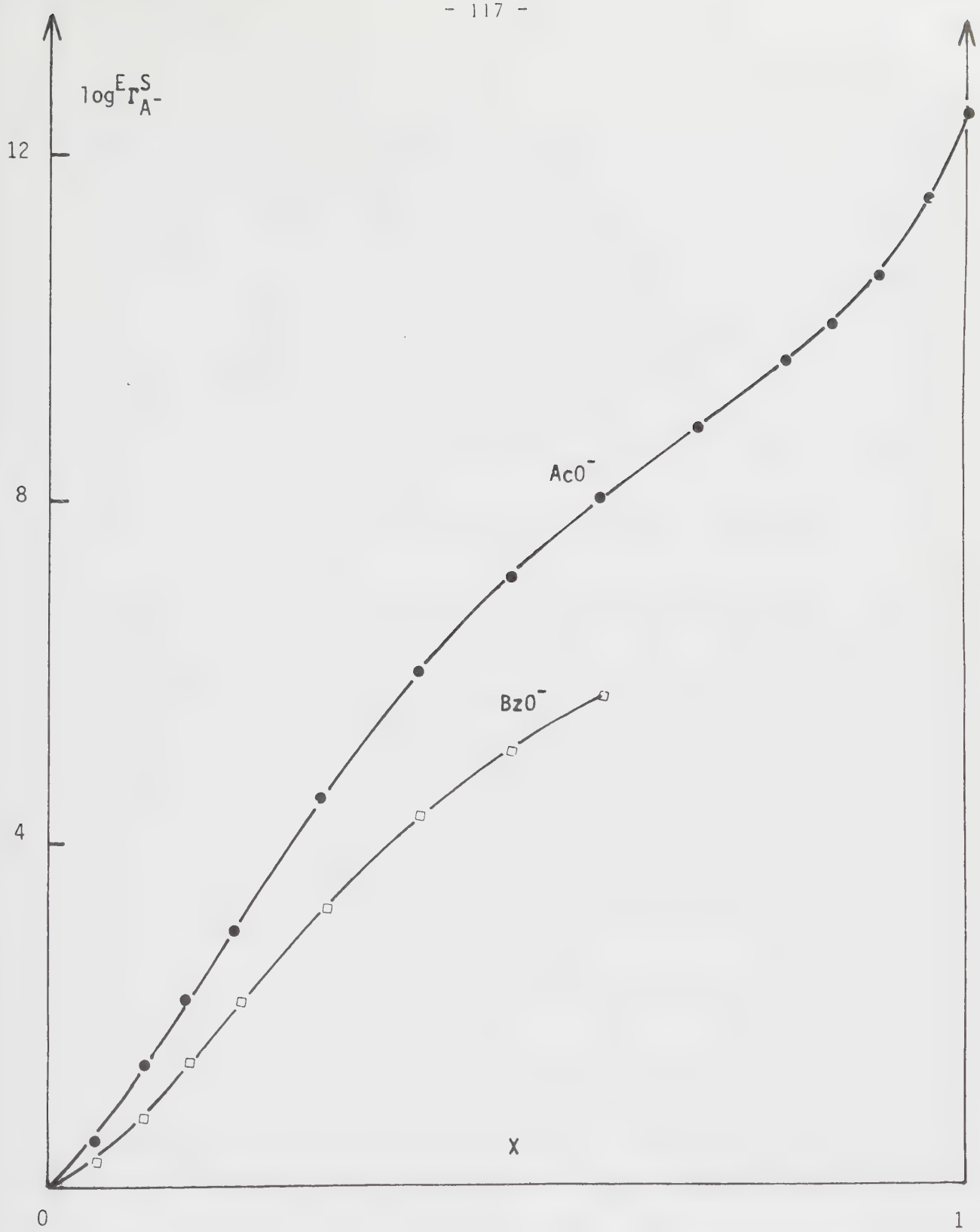


Figure 25 -variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert des anions organiques de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.
AcO^- (●); BzO^- (□).

d'une part et de ceux de K.K. KUNDU (160) relatifs à l'anion HO^- d'autre part, il apparaît que les coefficients d'activité de transfert des anions à charge localisée subissent des variations importantes dans les milieux très riches en eau. Il n'est donc pas étonnant que l'anion acétate en particulier ait un comportement identique à celui de l'anion HO^-.

Avec l'anion benzoate, il est difficile d'envisager des formes mésomères limites permettant de délocaliser la charge négative sur le cycle benzénique. Nous sommes donc en mesure de préciser l'influence relative du radical méthyle et du noyau benzénique sur la solvatation des anions acétate et benzoate. Pour ce faire, nous avons tracé la courbe

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{BzO^-} - \log {}^{E}\Gamma^{S}_{AcO^-} = f(X) \text{ (figure 26).}$$

La solvatation de l'anion benzoate est de plus en plus privilégiée comparée à celle de l'anion acétate, lorsque le milieu devient plus riche en diméthylsulfoxyde. En milieu aprotique, les liaisons hydrogène anion-solvant sont négligeables et la solvatation est essentiellement due aux forces de dispersion. Ce type d'interaction dépend de la polarisabilité des espèces en présence, grandeur qui est caractéristique de l'ensemble de la particule (64). Or, les anions qui sont le siège de phénomènes de résonance sont très polarisables. Il est donc logique que la quantité $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{BzO^-} - \log {}^{E}\Gamma^{S}_{AcO^-}$ soit maximum lorsque le milieu se rapproche du solvant organique pur dont les molécules sont très fortement polarisables.

V.2.3. *Solvatation des anions complexes*

V.2.3.1. cas des anions AgA_2^-

Les coefficients d'activité de transfert des anions complexes de formule générale AgA_2^- ont été obtenus à partir de l'expression :

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{AgA_2^-} = p\beta^{S}_{21} - p\beta^{E}_{21} + 2 \log {}^{E}\Gamma^{S}_{A^-} + \log {}^{E}\Gamma^{S}_{Ag^+}$$

Comme pour les milieux mixtes méthanol-diméthylsulfoxyde (cf.IV.2.), la constante d'équilibre β_{21} qui caractérise la stabilité du complexe AgA_2^- n'a pu être déterminée expérimentalement que dans quelques mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

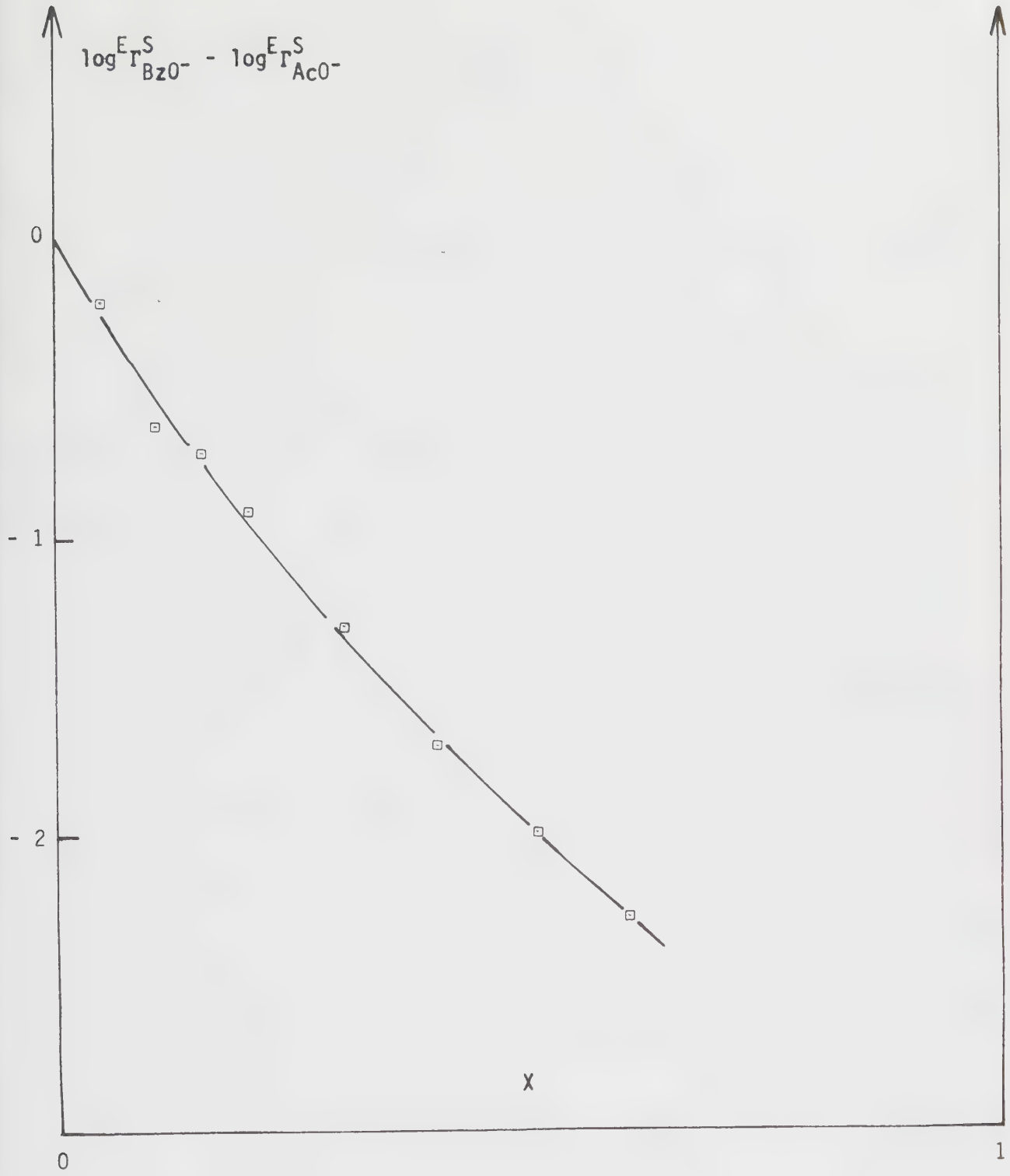


Figure 26 -variation de la solvatation relative des anions acétate et benzoate en fonction de la fraction molaire X de diméthylsulfoxyde dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

TABLEAU XXXII

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert de quelques anions complexes de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	$\log {}^{E_T}S_{AgCl_2^-}$	$\log {}^{E_T}S_{Ag(N_3)_2^-}$	$\log {}^{E_T}S_{Ag(SCN)_2^-}$	$\log {}^{E_T}S_{AgI_2^-}$	$\log {}^{E_T}S_{Ag(AcO)_2^-}$
0,6	2,4 ± 0,5		- 1,1 ± 0,5	- 2,4 ± 0,5	
0,7	2,6 ± 0,5		- 1,1 ± 0,5	- 2,6 ± 0,5	
0,8	2,9 ± 0,5	1,3 ± 0,5	- 0,9 ± 0,5	- 2,4 ± 0,5	7,5 ± 0,5
0,9	2,9 ± 0,5	1,8 ± 0,5	- 0,8 ± 0,5	- 2,1 ± 0,5	8,2 ± 0,5
0,95	2,9 ± 0,5	2,2 ± 0,5	- 0,7 ± 0,5	- 2 ± 0,5	9,2 ± 0,5
1	3,1 ± 0,5	2,4 ± 0,5	- 0,6 ± 0,5	- 1,8 ± 0,5	9,4 ± 0,5

En effet, la stabilité de ce complexe n'est du même ordre de grandeur de celle du composé insoluble AgA(s) que dans les milieux riches en diméthylsulfoxyde. Dans ces conditions, les coefficients d'activité de transfert des anions complexes que nous avons pu évaluer sont relativement peu nombreux (tableau XXXII).

. Les coefficients d'activité de transfert des anions complexes subissent des modifications beaucoup plus faibles que celles des anions simples correspondants lorsque la composition du mélange solvant varie. Si les anions $Ag(AcO)_2^-$, $Ag(N_3)_2^-$ et $AgCl_2^-$ sont moins solvatés dans les mélanges que dans l'eau, les anions AgI_2^- et $Ag(SCN)_2^-$, par contre, y sont plus solvatés. On constate même l'existence d'un maximum de solvatation pour un mélange voisin de la fraction molaire X = 0,7 en solvant organique. Nous avons aussi observé ce phénomène dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde (cf.IV.2.).

L'argent(I) peut être considéré dans une certaine mesure comme un groupement attracteur d'électrons provoquant une répartition de la charge négative à la surface de l'anion complexe AgA_2^-. Cette dispersion de la charge provoque une réduction de la force des ponts hydrogène mais également une augmentation de la polarisabilité de l'anion conduisant à

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{AgA_2^-} < \log {}^{E}\Gamma^{S}_{A^-}$$

. Dans les mélanges riches en diméthylsulfoxyde, nos résultats mettent en évidence l'existence de fortes interactions entre les molécules de solvant et les anions complexes AgI_2^- et $Ag(SCN)_2^-$. Par l'analyse de spectres de rayons X, G. DALLINGA et E.L. MACKOR (161) ont montré que dans l'acétone pure il existe également de fortes interactions entre les molécules de solvant et l'anion AgI_2^-.

V.2.3.2. cas de l'anion triiodure

Certains mélanges eau-diméthylsulfoxyde semblent avoir, vis-à-vis des anions volumineux et très polarisables, un pouvoir solvatant supérieur à celui du diméthylsulfoxyde pur. Il nous a paru souhaitable de confirmer la généralité de ce résultat en étudiant le comportement d'un autre anion complexe tel que le triiodure I_3^-.

TABLEAU XXXIII

Variation du logarithme du coefficient d'activité de transfert de l'anion triiodure de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	E'^{o}_{1} (V)	$\log {}^{E}r^{S}_{I_3^-}$
0	0,153	0
0,05	0,126	- 1,2 ± 0,7
0,1	0,083	- 2,4 ± 0,7
0,2	0,007	- 3,5 ± 0,7
0,3	- 0,056	- 3,6 ± 0,7
0,4	- 0,108	- 3,9 ± 0,7
0,5	- 0,156	- 4,4 ± 0,7
0,6	- 0,195	- 4,8 ± 0,7
0,7	- 0,220	- 4,8 ± 0,7
0,8	- 0,243	- 4,4 ± 0,7
0,9	- 0,270	- 4,1 ± 0,7
1	- 0,307	- 3,8 ± 0,7

N.B. Le potentiel normal apparent E'^{o}_{1} du système I^-/I_3^- est donné par rapport à celui du couple ferrocène-ferricinium.

Deux méthodes de calcul sensiblement équivalentes permettent d'évaluer le coefficient d'activité de transfert de l'anion triiodure.

La première méthode nécessite la connaissance des éléments de la formule :

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_3^-} = \frac{E'^{oS}_2 - E'^{oE}_2}{0,0295} + 3 \log {}^{E}\Gamma^{S}_{I^-}$$

E'^{o}_2 étant le potentiel normal apparent du système I^-/I_3^- rapporté à celui du couple Fc/Fc^+ dans le solvant considéré.

La deuxième méthode nécessite la connaissance des éléments de la formule :

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_3^-} = \frac{E'^{oE}_1 - E'^{oS}_1}{0,059} + \frac{3}{2} \log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_2}$$

E'^{o}_1 étant le potentiel normal apparent du système I_3^-/I_2 rapporté à celui du couple Fc/Fc^+.

Tenant compte de nos résultats antérieurs, nous avons préféré utiliser la première méthode de calcul. Le potentiel normal apparent E'^{o}_2 (force ionique 0,1M) a été déterminé après vérification de la loi de NERNST pour des mélanges d'iodure et de triiodure de concentrations connues (cf. annexe III).

Les valeurs numériques des paramètres $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_3^-}$ sont données dans le tableau XXXIII ainsi que sur la figure 27.

Malgré les caractéristiques physiques particulières des mélanges eau-diméthylsulfoxyde très riches en eau (cf.I.2.3.2.), l'addition de faibles quantités de solvant organique à l'eau accroît fortement le pouvoir solvatant du milieu à l'égard de l'anion triiodure. Comme pour les anions simples précédemment étudiés, on note la présence d'un point d'inflexion pour le mélange de composition relative : deux molécules d'eau pour une molécule de diméthylsulfoxyde. La position de ce point d'inflexion est identique à celle du maximum de déviation des principales fonctions thermodynamiques d'excès (cf.I.2.3.1.). Les résultats acquis dans ces milieux binaires ainsi que ceux obtenus dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde confirment que la variation de l'enthalpie libre de transfert des solutés

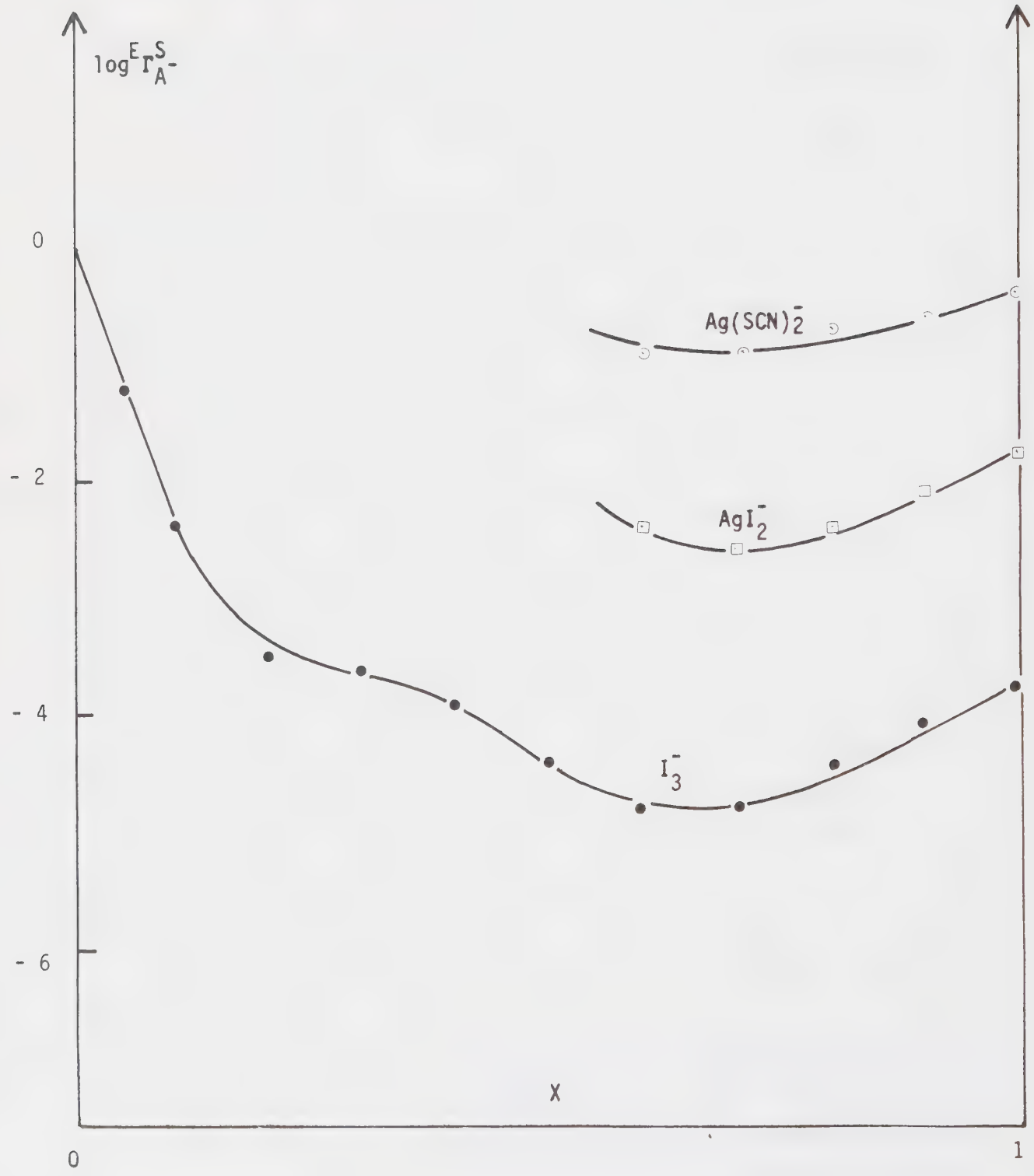


Figure 27 -variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert des anions complexes de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.
I_3^- (●); AgI_2^- (□); $Ag(SCN)_2^-$ (○).

est étroitement liée à l'existence de complexes entre les molécules de cosolvants au sein des mélanges.

Dans les milieux riches en diméthylsulfoxyde, la courbe $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_3^-} = f(X)$ présente un minimum pour un mélange dont la fraction molaire en solvant organique est voisine de X = 0,7. La position de cet extremum est identique à celle observée avec les anions complexes AgI_2^- et $Ag(SCN)_2^-$. Compte tenu du comportement de l'anion triiodure dans les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde et méthanol-diméthylsulfoxyde, il semble donc possible d'accroître le pouvoir solvatant du diméthylsulfoxyde à l'égard des espèces anioniques volumineuses et très polarisables par addition d'un cosolvant donnant avec le diméthylsulfoxyde des interactions relativement fortes. Cependant, étant donné l'incertitude obtenue sur les paramètres $\log\Gamma$, cette conclusion devra être confirmée par la mise en oeuvre de méthodes expérimentales plus directes.

V.2.4. *Conclusion*

Les résultats obtenus au cours de cette étude permettent d'affirmer que :

- les anions à charge localisée sont moins solvatés dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde que dans l'eau;
- les anions volumineux à charge délocalisée sont non seulement plus solvatés dans les milieux binaires que dans l'eau mais encore que certains mélanges riches en solvant organique ont, à l'égard de ces anions, un pouvoir solvatant supérieur à celui du diméthylsulfoxyde pur.

Sur chacune des courbes $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{A^-} = f(X)$ on note la présence d'un point d'inflexion pour le mélange de composition relative : deux molécules d'eau pour une molécule de diméthylsulfoxyde. La variation des coefficients d'activité de transfert est donc étroitement liée aux structures particulières qui peuvent exister au sein des mélanges.

V.3. Comportement des molécules

Les composés moléculaires peuvent, suivant leur comportement en solution, être classés en deux catégories :

. composés non électrolytes
. composés électrolytes.

En général, les techniques expérimentales utilisées pour étudier la solvatation de ces deux types de composés moléculaires sont différentes. Cependant, que l'espèce étudiée soit un composé électrolyte ou non, la détermination de son coefficient d'activité de transfert ne fait appel à aucune hypothèse extrathermodynamique.

V.3.1. Cas des composés non électrolytes

L'évaluation des coefficients d'activité de transfert des composés non électrolytes est généralement effectuée à partir de mesures simples et directes (solubilités - pressions de vapeur - coefficients de partage). Nous avons, pour notre part, étudié le comportement des molécules de ferrocène et d'iode dans quelques mélanges eau-diméthylsulfoxyde. B.G. COX (162) ayant déterminé les enthalpies libres de transfert, de l'eau à ses mélanges avec le diméthylsulfoxyde, d'un certain nombre d'autres molécules, nous ferons également état des résultats obtenus par cet auteur.

V.3.1.1. la molécule de ferrocène

Pour évaluer le coefficient d'activité de transfert des ions individuels entre deux solvants, nous avons adopté comme hypothèse de travail celle de H. STREHLOW relative au couple ferrocène-ferricinium. Par le choix de cette hypothèse, nous admettons que l'enthalpie libre de transfert de la molécule de ferrocène et celle du cation ferricinium varient de façon identique ($^{E}\Gamma^{S}_{Fc} = {}^{E}\Gamma^{S}_{Fc^+}$). La connaissance de l'évolution du coefficient d'activité de transfert du ferrocène de l'eau aux mélanges présente donc un intérêt certain.

TABLEAU XXXIV

Solubilité du ferrocène dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde à 25°C.

Variation du coefficient d'activité de transfert

de la molécule de ferrocène de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	solubilité(mole.l^{-1})	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Fc}$	méthode
0	3,4 10^{-5} (88)	0	spectrométrie
0,05	8,3 10^{-5}	- 0,4 ± 0,1	coulométrie Ag^{+}
0,1	1,7 10^{-4}	- 0,7 ± 0,1	coulométrie Ag^{+}
0,2	8,4 10^{-4}	- 1,4 ± 0,1	volumétrie Ag^{+}
0,4	6,8 10^{-3}	- 2,3 ± 0,1	ampérométrie
0,6	3,45 10^{-2}	- 3 ± 0,1	ampérométrie
0,8	9,6 10^{-2}	- 3,5 ± 0,1	ampérométrie
1	2 10^{-1}	- 3,8 ± 0,1	ampérométrie

Etant donné la faible solubilité du ferrocène dans l'eau et dans les milieux mixtes considérés, le rapport des solubilités est en première approximation égal au coefficient d'activité de transfert

$$ {}^{E}\Gamma^{S}_{Fc} = \frac{s^{E}_{Fc}}{s^{S}_{Fc}} $$

Les résultats obtenus ainsi que les méthodes utilisées pour la détermination des solubilités sont rassemblés dans le tableau XXXIV.

La variation du coefficient d'activité de transfert du ferrocène en fonction de la composition du milieu solvant (figure 28) est analogue à celle observée dans d'autres mélanges hydroorganiques (88,163). L'addition de diméthylsulfoxyde à l'eau accroît la solubilité du composé organique dans le milieu. Bien que les molécules de diméthylsulfoxyde soient "piégées" par les molécules d'eau dans les milieux très riches en eau, le coefficient d'activité de transfert du ferrocène décroît rapidement de l'eau à ces milieux. Nous constaterons dans la suite de ce travail que les molécules qui sont très peu solvatées par l'eau ont un comportement semblable à celui du ferrocène.

V.3.1.2. la molécule d'iode

Dans le cas particulier de la molécule d'iode, nous avons déterminé le coefficient d'activité de transfert par trois méthodes distinctes.

V.3.1.2.1. méthode indirecte

La connaissance des coefficients d'activité de transfert des anions iodure et triiodure d'une part et celle des constantes de stabilité du complexe triiodure (β_{11}) dans l'eau et dans les mélanges d'autre part, permettent d'accéder au coefficient d'activité de transfert de la molécule d'iode par l'intermédiaire de la relation

$$ \log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_2} = p\beta^{E}_{11} - p\beta^{S}_{11} + \log {}^{E}\Gamma^{S}_{I^-_3} - \log {}^{E}\Gamma^{S}_{I^-} $$

Cette expression peut également s'écrire :

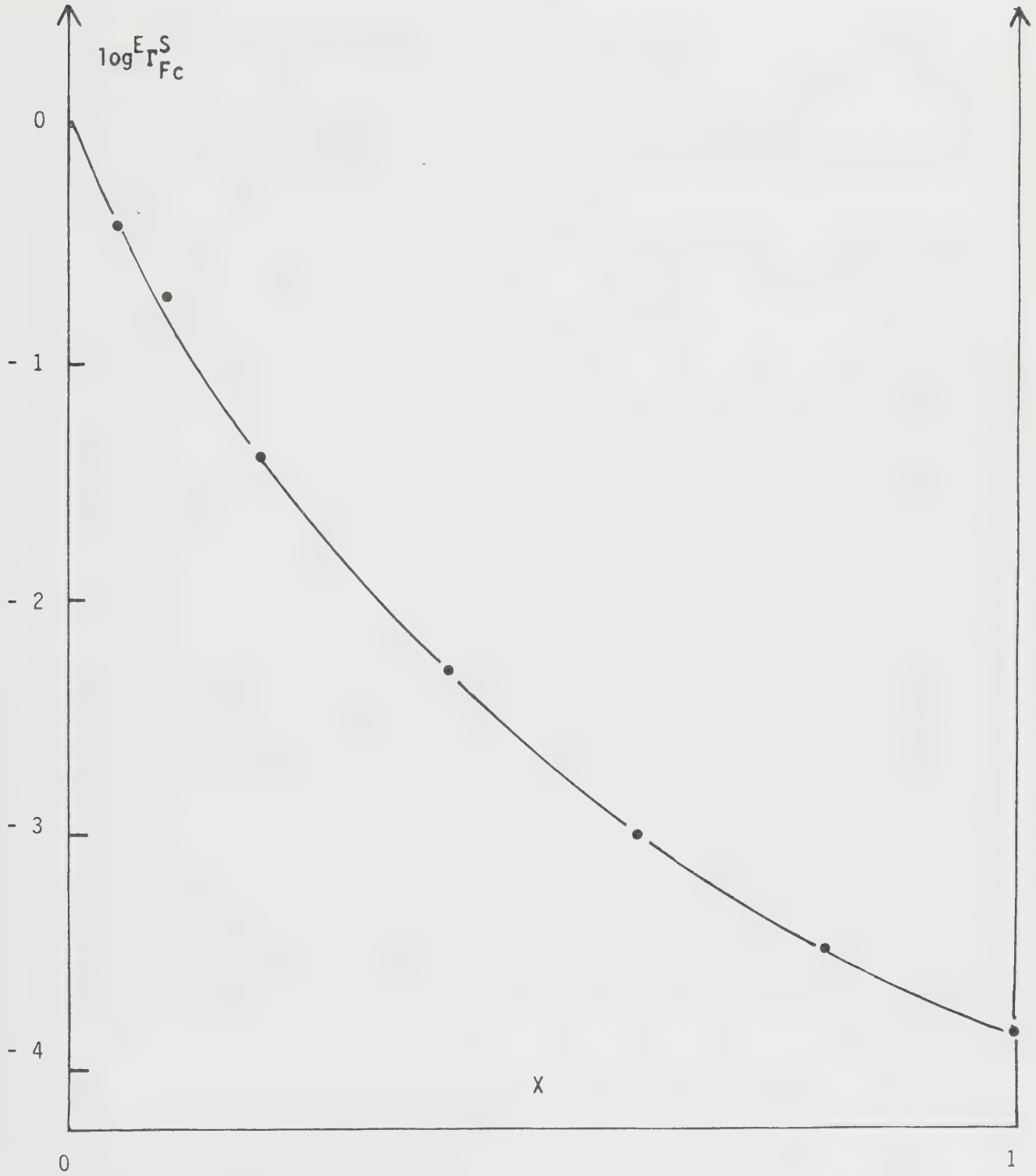


Figure 28 - variation du logarithme du coefficient d'activité de transfert du ferrocène de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.

$$\log {}^{E_T}{}^{S}_{I_2} = p\beta_{11}^{E} - p\beta_{11}^{S} + 2(pKs^{S}_{AgI(s)} - pKs^{E}_{AgI(s)}) + \left(\frac{E_2^{oS} - E^{oS}_{Ag(s)/Ag^+}}{0,0295}\right) + \left(\frac{E^{oE}_{Ag(s)/Ag^+} - E_2^{oE}}{0,0295}\right)$$

E_2^o étant comme précédemment (cf.V.2.3.2.) le potentiel normal du couple I^-/I_3^- rapporté à celui du système Fc/Fc^+;

Dans un premier temps nous avons donc étudié la stabilité du complexe triiodure dans quelques mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

V.3.1.2.1.1. stabilité du complexe triiodure

Soit l'équilibre

$$I_3^- \rightleftharpoons I_2 + I^-$$

caractérisé par la constante $\beta_{11} = \dfrac{|I_3^-|}{|I_2| \cdot |I^-|}$

La constante de stabilité du complexe triiodure est fonction des potentiels normaux des systèmes oxydo-réducteurs I_3^-/I_2 (E_1^o) et I^-/I_3^- (E_2^o) :

$$p\beta_{11} = \frac{E_2^o - E_1^o}{0,088} \quad \text{à } 25°C.$$

Nos mesures ayant été effectuées à force ionique 0,1M, les valeurs que nous donnons sont celles des potentiels normaux apparents (E'^o_1 et E'^o_2) et des constantes de stabilité apparentes (tableau XXXV). Les déterminations expérimentales des potentiels E'^o_1 et E'^o_2 sont détaillées à l'annexe III.

. Si l'évaluation du coefficient d'activité de transfert de l'anion triiodure fait appel à une hypothèse extrathermodynamique, celle du transfert de la molécule d'iode n'implique aucune hypothèse et permet par conséquent d'estimer la précision des résultats obtenus par la méthode indirecte.

V.3.1.2.2. méthodes directes

Des techniques de mesure directe du coefficient d'activité de transfert d'une molécule peuvent être facilement utilisées dans le cas particulier de l'iode et des mélanges eau-diméthylsulfoxyde : celle des coefficients de partage et celle des solubilités.

TABLEAU XXXV

Constante de stabilité du complexe triiodure et potentiels normaux apparents des systèmes oxydo-réducteurs I_3^-/I_2 (E'^{o}_1) et I^-/I_3^- (E'^{o}_2) rapportés à celui du couple Fc/Fc^+ dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

X_{DMSO}	E'^{o}_1 (V)	E'^{o}_2 (V)	$p\beta_{11}$
0	0,402 (178)	0,153 (178)	- 2,9 (179)
0,05	0,393	0,126	- 3,1 ± 0,1
0,1	0,386	0,083	- 3,5 ± 0,1
0,2	0,365	0,007	- 4,1 ± 0,1
0,3	0,345	- 0,056	- 4,6 ± 0,1
0,4	0,327	- 0,108	- 5 ± 0,1
0,5	0,300	- 0,156	- 5,2 ± 0,1
0,6	0,275	- 0,195	- 5,4 ± 0,1
0,7	0,256	- 0,220	- 5,5 ± 0,1
0,8	0,239	- 0,243	- 5,6 ± 0,1
0,9	0,222	- 0,270	- 5,7 ± 0,1
1	0,208	- 0,307	- 5,9 ± 0,1

V.3.1.2.2.1. méthode des coefficients de partage

Soit un composé i dissous dans l'eau E et dans un solvant T en équilibre. On définit le rapport

$$\frac{(a_i)^E}{(a_i)^T} = P_T^E$$

comme étant la constante de partage de l'espèce i de l'eau au solvant T, a_i étant l'activité du composé i dans chacun des solvants.

Si les solutions sont suffisamment diluées, le rapport P_T^E est en première approximation égal au rapport des concentrations du composé i dans chacun des solvants :

$$P_T^E \approx \frac{(C_i)^E}{(C_i)^T}$$

On définit une constante analogue entre un solvant S et le solvant T soit

$$P_T^S \approx \frac{(C_i)^S}{(C_i)^T}$$

Or le coefficient d'activité de transfert de l'espèce i, de l'eau E au solvant S est défini par la relation

$$E\Gamma_i^S = \frac{(a_i)^E}{(a_i)^S}$$

On a donc

$$E\Gamma_i^S = \frac{P_T^E}{P_T^S}$$

Nous avons choisi comme solvant T le n-dodécane. Dans ce solvant, l'iode se dissout sous forme moléculaire; sur le spectre d'absorption d'une solution d'iode dans le n-dodécane, on observe, en effet, un maximum très net à 520 nm. Nous avons donc mesuré la concentration d'iode dissoute dans le n-dodécane à l'équilibre par spectrophotométrie, après avoir vérifié que la loi de BEER était effectivement suivie dans un domaine de concentration suffisamment important (figure 29).

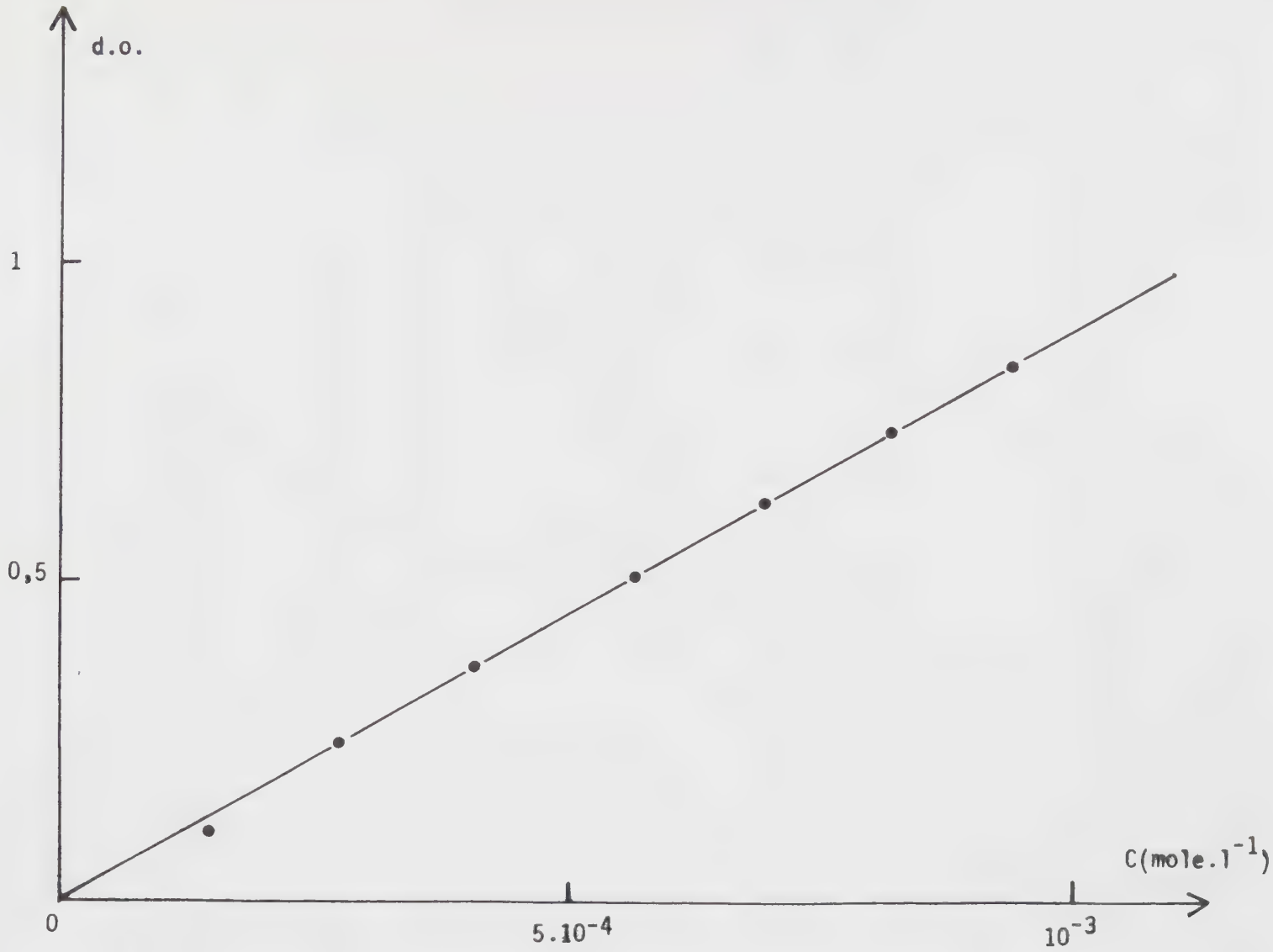


Figure 29 - variation de la densité optique en fonction de la concentration en iode dans le n-dodécane (λ = 520 nm).

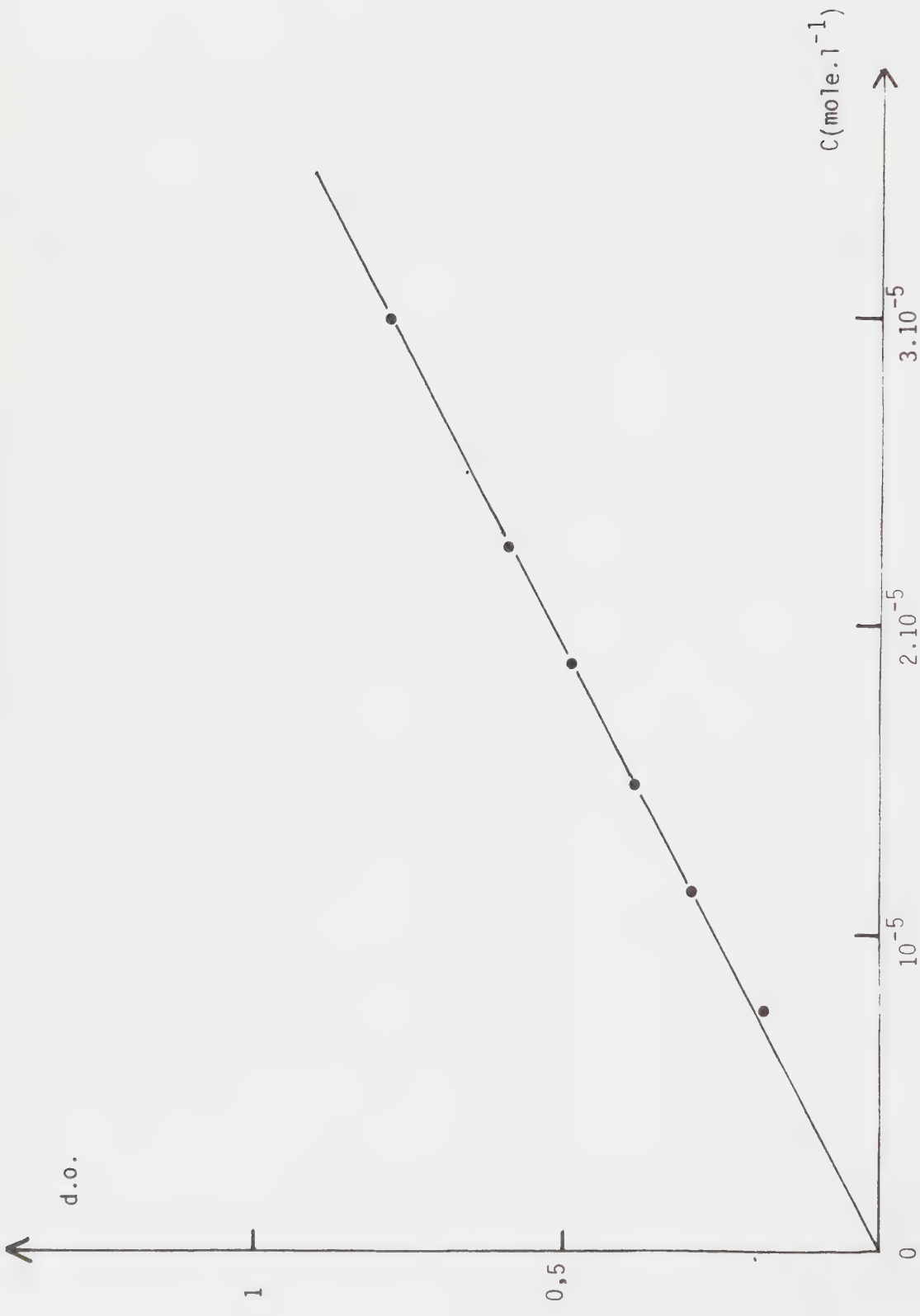


Figure 30 - variation de la densité optique en fonction de la concentration en triiodure dans une solution aqueuse d'iodure de potassium 0,1M (λ = 350 nm).

Nous avons également utilisé la spectrophotométrie d'absorption pour déterminer la concentration de l'iode dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde. Le spectre d'absorption d'une solution de triiodure dans l'eau et dans les mélanges riches en eau laisse apparaître un maximum relativement net à 350 nm. Après avoir vérifié que la loi de BEER était suivie pour des solutions de concentration connue en triiodure (figure 30), nous avons dosé l'iode dissous dans les mélanges en le transformant en triiodure par addition d'un excès d'iodure de potassium.

Pour chaque mélange, la constante de partage adoptée est la valeur moyenne de trois mesures réalisées sur des solutions d'iode telles que :

$$C_{I_2}\text{(n-dodécane)} + C_{I_2}\text{(mélange en équilibre)} < 10^{-2}M$$

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU XXXVI

Constante de partage de l'iode entre les mélanges eau-diméthylsulfoxyde et le n-dodécane

X_{DMSO}	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,33	0,35	0,4	0,6
$\log P_T^S$	-1,8	-1,2	-0,7	0,1	0,7	0,9	1,1	1,4	2,1

Remarque

Nous n'avons effectué de mesures que pour les mélanges dont la fraction molaire en diméthylsulfoxyde est inférieure à X = 0,6. En effet, dans les mélanges très riches en solvant organique, la réaction de l'iode sur le solvant et la solubilité du diméthylsulfoxyde dans le n-dodécane ne sont plus négligeables. Etant donné l'affinité de l'iode pour le diméthyl-

sulfoxyde, les erreurs commises sur les mesures peuvent devenir importantes; ainsi, la valeur obtenue par R.L. BENOIT (164) dans le diméthylsulfoxyde pur ne peut être qu'approximative comme cet auteur nous l'a signalé tout récemment.

V.3.1.2.2.2. méthode des solubilités

Dans le cas de composés peu solubles dans les deux solvants entre lesquels s'effectue le transfert, le rapport des solubilités est en première approximation égal au coefficient d'activité de transfert :

$$ {}^{E}_{T}S_{i} = \frac{(a_i)^{E}}{(a_i)^{S}} \approx \frac{(s_i)^{E}}{(s_i)^{S}} $$

Nous n'avons déterminé le coefficient d'activité de transfert de la molécule d'iode que dans les mélanges très riches en eau ($X < 0,1$). On constate en effet une rapide augmentation de la solubilité dès l'addition de diméthylsulfoxyde à l'eau. L'utilisation de cette technique expérimentale est donc très limitée, activité et concentration n'étant plus assimilables dès que la solubilité devient importante.

Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les résultats de nos mesures effectuées à 25°C.

TABLEAU XXXVII

Solubilité de l'iode dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	0	0,05	0,1
solubilité en $g.l^{-1}$	0,33(173)	0,85	2,4

Les coefficients d'activité de transfert de la molécule d'iode évalués à partir des trois méthodes utilisées sont rassemblés dans le tableau XXXVIII et sur la figure 31.

TABLEAU XXXVIII

Variation du logarithme du coefficient d'activité de transfert de la molécule d'iode de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_2}$ f.e.m.	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_2}$ partage	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_2}$ solubilité
0	0	0	0
0,05	- 0,9 ± 0,7	- 0,6 ± 0,2	- 0,4 ± 0,1
0,1	- 1,8 ± 0,7	- 1,1 ± 0,2	- 0,9 ± 0,1
0,2	- 2,8 ± 0,7	- 1,9 ± 0,2	
0,3	- 3,1 ± 0,7	- 2,5 ± 0,2	
0,33		- 2,7 ± 0,2	
0,35		- 2,9 ± 0,2	
0,4	- 3,5 ± 0,7	- 3,2 ± 0,2	
0,5	- 4,2 ± 0,7		
0,6	- 4,7 ± 0,7	- 3,9 ± 0,2	
0,7	- 4,8 ± 0,7		
0,8	- 4,8 ± 0,7		
0,9	- 4,8 ± 0,7		
1	- 4,8 ± 0,7	- 4,6 (174)	

V.3.1.2.3. comparaison des méthodes de mesure

Les coefficients d'activité de transfert de la molécule d'iode déterminés par la mesure de f.e.m. de piles (méthode indirecte) diffèrent d'environ $10^{0,7}$ unités de ceux obtenus par la technique classique des coefficients de partage. Dans ces conditions, nous estimons que la méthode indirecte utilisée au cours de ce travail permet d'étudier de façon satisfaisante le comportement de la molécule d'iode dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde. Cette méthode, bien que moins précise que celles des coefficients de partage et des solubilités, présente l'avantage de pouvoir être utilisée sur toute la gamme des mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

Compte tenu de cette étude, nous sommes en mesure d'évaluer le coefficient d'activité de transfert de l'anion triiodure avec une incertitude inférieure à celle obtenue précédemment (cf.V.2.3.2.), par l'intermédiaire de la relation

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_3^-} = \frac{E_1^{oE} - E_1^{oS}}{0,059} + \frac{3}{2} \log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_2}$$

E_1^o étant le potentiel normal du couple I_3^-/I_2 rapporté à celui du système Fc/Fc^+.

Nos résultats sont donnés dans le tableau XXXIX. Les valeurs de $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_2}$ utilisées sont celles déterminées par la méthode des coefficients de partage.

TABLEAU XXXIX

Variation du logarithme du coefficient d'activité de transfert de l'anion triiodure de l'eau à quelques mélanges eau-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1
$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_3^-}$	0	-0,75±0,2	-1,45±0,2	-2,3±0,2	-2,8±0,2	-3,5±0,2	-4,2±0,2	-3,7±0,5 (174)

Ces résultats confirment que certains mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en solvant organique solvatent plus fortement les anions volumineux et très polarisables que le diméthylsulfoxyde pur.

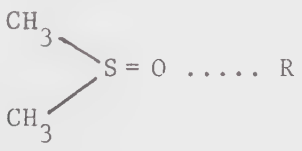
V.3.1.2.4. solvatation de la molécule d'iode

Pendant de nombreuses années les études des interactions iode-solvant ont principalement conduit à l'évaluation de la constante de stabilité du complexe par transfert de charge (165,166). Ainsi, dans le cas du diméthylsulfoxyde, R.S. DRAGO et coll. (108,109) ont déterminé la valeur numérique de cette constante par spectrophotométrie dans le tétrachlorure de carbone

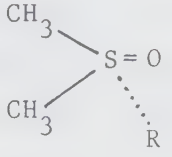
$$(K = \frac{|DMSO....I_2|}{|DMSO|.|I_2|} = 11,6).$$

Pour rendre compte, quant à nous, des modifications de ces interactions dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde, nous avons utilisé la méthode des coefficients d'activité de transfert. Les résultats que nous avons obtenus (figure 31) montrent que la molécule d'iode est plus solvatée dans les mélanges que dans l'eau et que la variation de solvatation de l'eau au solvant organique pur est très importante. Quelle que soit la méthode utilisée pour évaluer le coefficient d'activité de transfert de la molécule, on observe une brusque variation de la courbe $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I_2} = f(X)$ dans les mélanges riches en eau. Le phénomène est donc très différent de celui observé dans le cas des cations dont la variation de solvatation est relativement peu importante dans ce domaine. On peut également remarquer que, comme pour l'anion triiodure, il existe un point d'inflexion pour le mélange de composition relative : deux molécules d'eau pour une molécule de diméthylsulfoxyde. L'iode possède une très grande affinité pour le diméthylsulfoxyde, ce qui est en accord avec la solubilité élevée de ce composé dans le solvant organique pur.

D'après des considérations théoriques (167), une association du type



a pour effet de diminuer la fréquence de la vibration de valence $\nu_{S=O}$ située dans l'infrarouge alors qu'une association du type



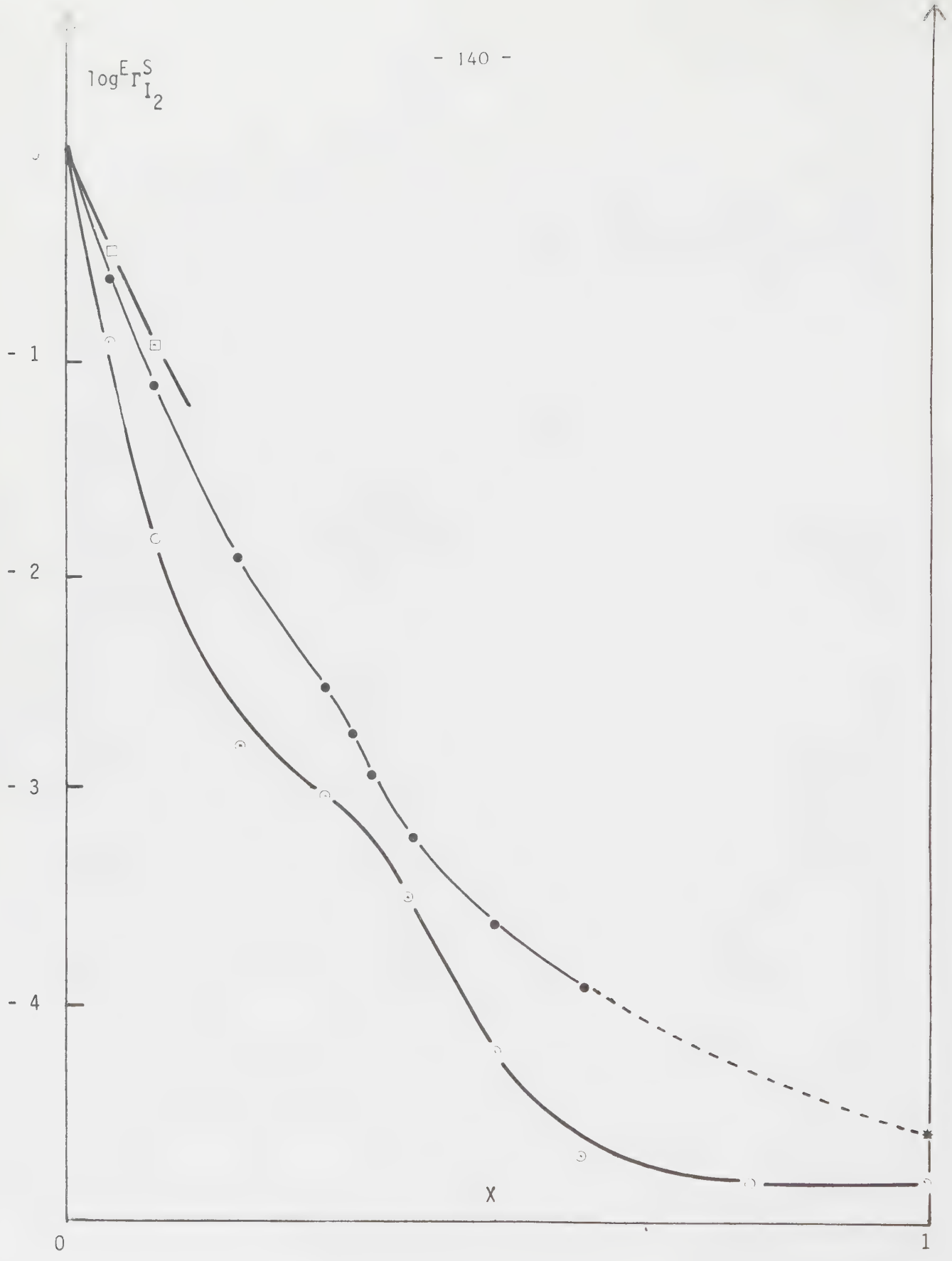


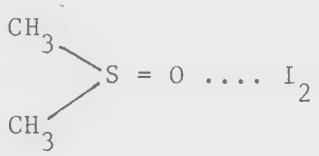
Figure 31 - variation du logarithme du coefficient d'activité de transfert de la molécule d'iode de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.

(□) : mesures de solubilités

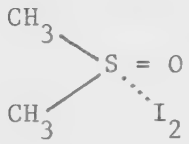
(●) : mesures de coefficients de partage

( ) : mesures de f.e.m

conduit au résultat inverse; des expériences réalisées en présence de BF_3(168), $PtCl_2$ et $PdCl_2$ (169) ont permis de vérifier ces hypothèses. Du fait de la décroissance de la fréquence de la vibration de valence $\nu_{S=O}$ par association avec la molécule d'iode, R.S. DRAGO (108) conclut donc à une association



Si l'on se réfère à la classification des acides et des bases de R.G. PEARSON (123,124), la molécule d'iode est un acide mou. Cette molécule possède un moment dipolaire nul et est très polarisable. Par ailleurs, l'atome de soufre de la molécule de diméthylsulfoxyde est une base molle alors que l'atome d'oxygène est une base dure. En conséquence, on aurait pu s'attendre à une interaction du type



un acide mou se liant de préférence à une base molle.

V.3.1.3. autres molécules

V.3.1.3.1. acétal, acétate d'éthyle et acétate de tertiobutyle

B.G. COX et P.T. MCTIGUE (36), dont les travaux portent principalement sur des cinétiques d'hydrolyse, ont évalué les coefficients d'activité de transfert de l'acétal et des acétates d'éthyle et de tertiobutyle à partir de mesures de pression de vapeur dans l'eau et dans les mélanges. Ils ont pu montrer que l'évaluation de ces coefficients permet de prévoir les cinétiques d'hydrolyse dans les mélanges connaissant les vitesses de réaction dans l'eau.

Nous avons représenté sur la figure 32 les résultats obtenus par ces auteurs.

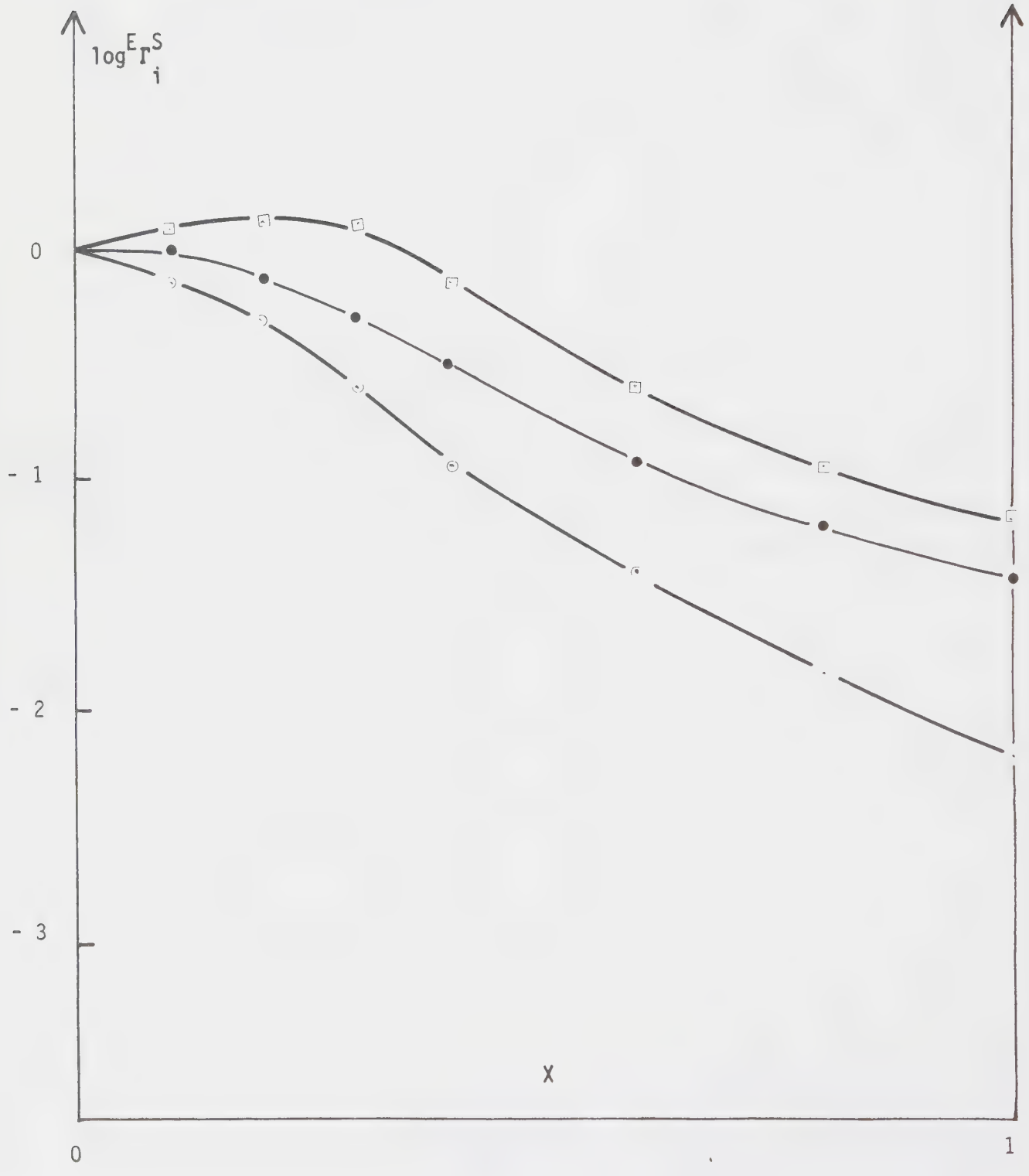


Figure 32 - variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert de molécules de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.
acétal (□); acétate d'éthyle (●); acétate de tertiobutyle ( ).

L'analyse des différentes courbes $\log {}^{E}\Gamma_i^S = f(X)$ montre que ces molécules sont d'une manière générale plus solvatées par les milieux mixtes que par l'eau malgré leur pouvoir accepteur de liaison hydrogène. Cependant, avec l'acétal et l'acétate d'éthyle on constate que les coefficients d'activité de transfert ne varient pas de l'eau aux mélanges très riches en eau, ce qui permet de conclure à une solvatation préférentielle de ces espèces par les molécules d'eau dans ces milieux. Il est possible même que la molécule d'acétal soit moins solvatée par les mélanges très riches en eau que par l'eau; ce phénomène qui est la conséquence des fortes interactions eau-diméthylsulfoxyde par liaison hydrogène est d'autant moins marqué que l'espèce moléculaire étudiée est volumineuse. Ainsi, la molécule d'acétate de tertiobutyle est plus fortement solvatée par le mélange de fraction molaire X = 0,1 en diméthylsulfoxyde que par l'eau pure.

V.3.1.3.2. triméthylphosphate

Toujours dans le but de relier cinétique de réaction et solvatation, B.G. COX et P.T. MCTIGUE (170) ont évalué le coefficient d'activité de transfert de la molécule de triméthylphosphate de l'eau aux mélanges. Cette molécule, qui est un accepteur relativement fort de liaison hydrogène par l'intermédiaire du groupement phosphate, est moins solvatée dans les milieux mixtes que dans l'eau (figure 33).

V.3.1.3.3. benzène et iodure de méthyle

Les coefficients d'activité de transfert de ces deux molécules (161,171) ont été déterminés à partir de mesures de pression de vapeur, exceptés ceux du benzène relatifs aux mélanges riches en eau. Dans ces cas particuliers, les paramètres de transfert ont été obtenus par la méthode des solubilités.

Les molécules d'iodure de méthyle et de benzène sont très peu solvatées par l'eau en l'absence d'interaction par liaison hydrogène. Elles sont, par contre, fortement solvatées par le diméthylsulfoxyde. Dès l'addition du solvant organique à l'eau on note une rapide variation des courbes $\log {}^{E}\Gamma_i^S = f(X)$ (figure 34) ce qui rappelle le comportement des molécules d'iode et de ferrocène. Les espèces moléculaires qui sont peu

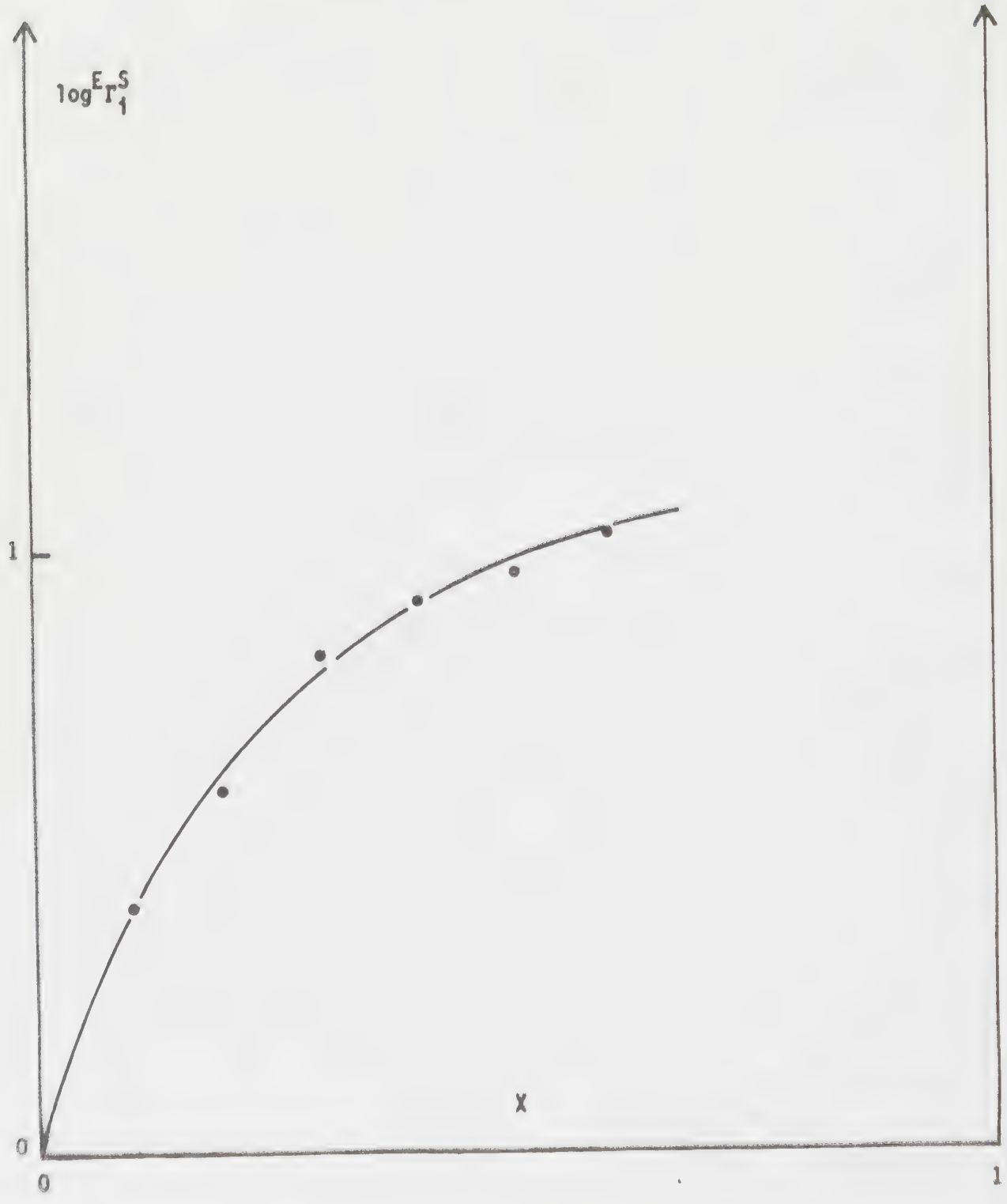


Figure 33 - variation du logarithme du coefficient d'activité de transfert de la molécule de triméthylphosphate de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.

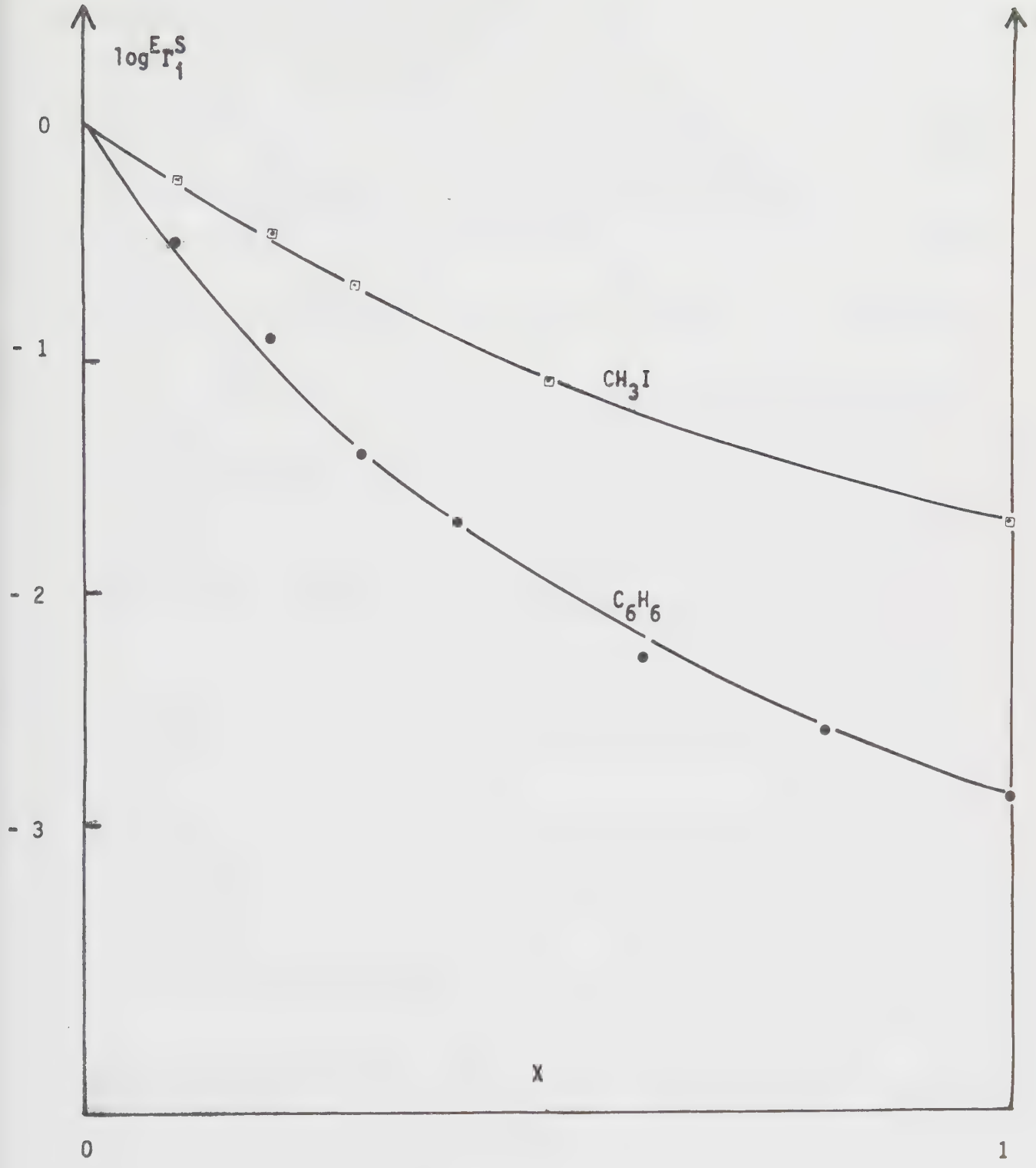


Figure 34 - variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert du benzène (●) et de l'iodure de méthyle (□) de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.

solvatées par l'eau mais fortement solvatées par le diméthylsulfoxyde (I_2, Fc, CH_3I, C_6H_6) ont donc un comportement identique dans les mélanges très riches en eau.

V.3.2. *Cas des composés électrolytes*

Soit une molécule AB qui en solution se dissocie suivant la réaction

$$AB \rightleftharpoons A^- + B^+$$

caractérisée par la constante d'équilibre $K = \dfrac{|A^-| \cdot |B^+|}{|AB|}$

Il est possible d'évaluer le coefficient d'activité de transfert de la molécule AB de l'eau E au solvant S connaissant :

- d'une part, les valeurs numériques de la constante K dans E et S,

- d'autre part, les coefficients d'activité de transfert des ions constituant la molécule ($^{E}\Gamma^{S}_{A^-}$ et $^{E}\Gamma^{S}_{B^+}$)

on a :

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{AB} = pK^{E} - pK^{S} + \log {}^{E}\Gamma^{S}_{B^+} + \log {}^{E}\Gamma^{S}_{A^-}$$

La valeur numérique des constantes d'équilibre est en général facile à obtenir; par contre, dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas toujours possible d'évaluer les coefficients d'activité de transfert des ions constitutifs. Il y a donc peu de cas dans lesquels l'évaluation du coefficient d'activité de transfert des composés électrolytes peut être effectuée à partir de l'expression ci-dessus.

Pour notre part, nous nous sommes intéressé à la solvatation d'acides faibles (AcOH, BzOH et HN_3) dont nous avions précédemment étudié la solvatation des ions constitutifs (H^+, AcO^-, BzO^- et N_3^-). Nous avons donc été conduit à mesurer leur constante d'acidité dans quelques mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

V.3.2.1. détermination des constantes d'acidité

Les constantes d'acidité des acides acétique, benzoïque et azothydrique ont été déterminées par potentiométrie, l'électrode à hydrogène étant indicatrice de l'activité des ions H^+ dans les mélanges (172). Nous avons effectué des mesures potentiométriques à courant nul sur des solutions tampons (0,01M) saturées d'hydrogène à la pression atmosphérique et à la température de 25°C.

Remarques

a) l'acide azothydrique étant volatil dans les mélanges dont la fraction molaire en solvant organique est inférieure à 0,2, la précision des mesures de $pK_A(HN_3)$ effectuées à l'aide de l'électrode à hydrogène est médiocre. Les valeurs de la constante d'acidité de HN_3 dans ces milieux ont été interpolées à partir de celles mesurées dans l'eau et dans le mélange X = 0,2. La faible variation enregistrée dans cette zone justifie à notre avis ce procédé.

b) les valeurs des pK_A des acides acétique et benzoïque dans les mélanges riches en eau (0 < X < 0,3) sont celles publiées par J.P. MOREL (64). Il s'agit de valeurs extrapolées à force ionique nulle. Nos propres résultats, par contre, (0,3 < X < 1) ont été obtenus à force ionique 0,1M.

Les valeurs numériques des constantes d'acidité sont données dans le tableau XXXX.

V.3.2.2. solvatation des acides moléculaires

Les coefficients d'activité de transfert des acides moléculaires de type HA sont déterminés par la relation suivante :

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{HA} = pK^{E}_{A} - pK^{S}_{A} + \log {}^{E}\Gamma^{S}_{A^-} + \log {}^{E}\Gamma^{S}_{H^+}$$

Cette expression peut aussi s'écrire :

TABLEAU XXXX

Mélanges eau-diméthylsulfoxyde

Constantes de dissociation des acides azothydrique, acétique et benzoïque.

(μ = 0,1M)

X_{DMSO}	pK_A HN_3	pK_A AcOH	pK_A BzOH
0	4,4 (180)	4,75 (64)	4,2 (64)
0,05		5	4,5
0,1	4,5 ± 0,2	5,3	4,75
0,15		5,6	5
0,2	4,7 ± 0,2	5,9	5,3
0,3	4,9 ± 0,1	6,6 (64)	5,9 (64)
0,4	5,1 ± 0,1	7,2 ± 0,1	6,5 ± 0,1
0,5	5,4 ± 0,1	8 ± 0,1	7,1 ± 0,1
0,6	5,7 ± 0,1	8,7 ± 0,1	7,7 ± 0,1
0,7	6,1 ± 0,1	9,5 ± 0,1	8,4 ± 0,1
0,8	6,5 ± 0,1	10,4 ± 0,1	9,2 ± 0,1
0,9	7 ± 0,1	11,3 ± 0,1	10 ± 0,1
0,95	7,3 ± 0,1	11,9 ± 0,1	10,4 ± 0,1
1	7,6 ± 0,1	12,6 ± 0,1	10,9 ± 0,1

TABLEAU XXXXI

Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert de quelques acides moléculaires de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

X_{DMSO}	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{HN_3}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{AcOH}$	$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{BzOH}$
0	0	0	0
0,05	- 0,3 ± 0,6	0,1 ± 0,6	- 0,1 ± 0,5
0,1	- 0,7 ± 0,6	0,2 ± 0,6	- 0,4 ± 0,5
0,15	- 0,8 ± 0,6	0 ± 0,6	- 0,6 ± 0,5
0,2	- 1 ± 0,6	- 0,1 ± 0,5	- 0,9 ± 0,5
0,3	- 1,2 ± 0,5	- 0,3 ± 0,5	- 1,4 ± 0,5
0,4	- 1,3 ± 0,5	- 0,4 ± 0,5	- 1,8 ± 0,5
0,5	- 1,4 ± 0,5	- 0,6 ± 0,5	- 2,2 ± 0,5
0,6	- 1,6 ± 0,5	- 0,9 ± 0,5	- 2,7 ± 0,5
0,7	- 1,8 ± 0,5	- 1,2 ± 0,5	
0,8	- 2,1 ± 0,5	- 1,5 ± 0,5	
0,85	- 2,1 ± 0,5	- 1,5 ± 0,5	
0,9	- 2,1 ± 0,5	- 1,5 ± 0,5	
0,95	- 2 ± 0,5	- 1,3 ± 0,5	
1	- 2 ± 0,5	- 1,2 ± 0,5	

$$\log {}^{E}\Gamma^{S}_{HA} = pK^{E}_{A} - pK^{S}_{A} + pK^{S}_{sAgA(s)} - pK^{E}_{sAgA(s)} + \frac{E^{oS}_{H_2(g)/H^+} - E^{oS}_{Ag(s)/Ag^+}}{0,059} + \frac{E^{oE}_{Ag(s)/Ag^+} - E^{oE}_{H_2(g)/H}}{0,059}$$

Les résultats relatifs aux acides acétique, benzoïque et azothydrique sont donnés dans le tableau XXXXI ainsi que sur la figure 35.

L'analyse de cette figure montre que les acides moléculaires étudiés sont, d'une manière générale, plus solvatés dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde que dans l'eau. De plus, la variation de solvatation de l'eau au solvant organique pur est loin d'être négligeable en particulier pour l'acide benzoïque. On constate sur les courbes $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{HA} = f(X)$ relatives aux acides acétique et azothydrique l'existence d'un minimum, ce qui signifierait que certains mélanges eau-diméthylsulfoxyde possèdent un pouvoir solvatant supérieur à celui du solvant organique pur. Cette hypothèse paraît confirmée par la variation de l'enthalpie molaire partielle de l'eau dans les mélanges (41); la fonction $\overline{\Delta H}_{H_2O}$ possède en effet une valeur minimale pour un mélange voisin de la fraction molaire en diméthylsulfoxyde X = 0,8. Selon F. RALLO (41), ce phénomène serait dû à une modification des intersections eau-eau et à une destruction de la structure cyclique du diméthylsulfoxyde par addition d'eau. Cependant, comme pour les anions volumineux et polarisables, il nous semble prématuré de conclure en ce sens car dans l'un et l'autre cas cet extrémum est peu accentué et peut être la conséquence des erreurs commises sur l'évaluation des coefficients d'activité de transfert des anions et des cations. L'influence de la structure du milieu sur la solvatation des acides HA est également mise en évidence par la présence d'un point d'inflexion sur les courbes $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{HA} = f(X)$ pour le mélange qui correspond au maximum de déviation des fonctions thermodynamiques d'excès.

V.3.2.2.1. acide azothydrique

L'acide azothydrique est volatil en milieu aqueux; cette molécule est donc peu solvatée par les molécules d'eau. L'addition de diméthyl-sulfoxyde à l'eau ayant pour effet de stabiliser la molécule d'acide en solution, on constate que la variation du coefficient d'activité de transfert est importante dans les mélanges très riches en eau. Cet accroissement du pouvoir solvatant du milieu à l'égard de l'acide azothydrique rend

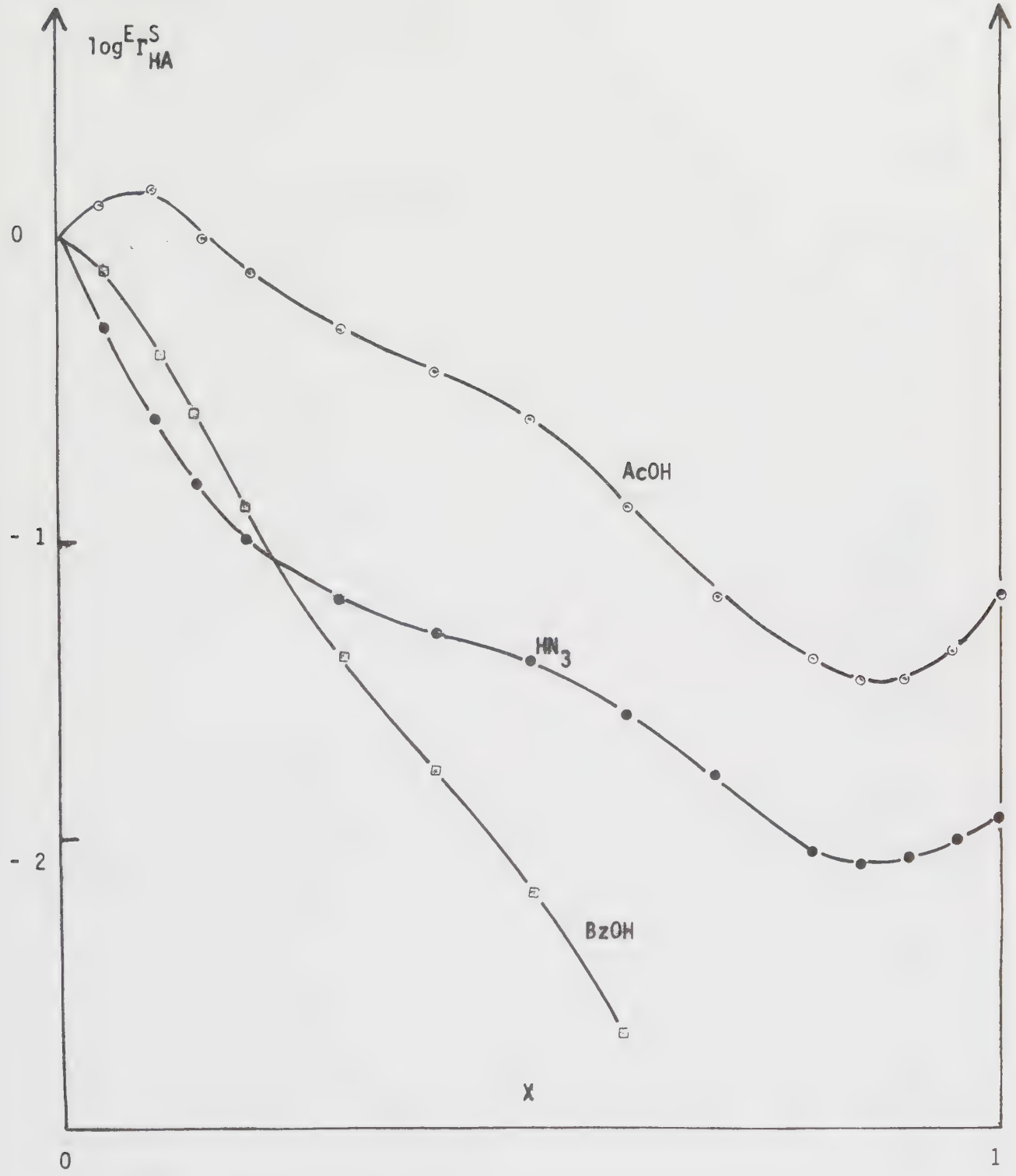


Figure 35 - variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert d'acides moléculaires de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X en diméthylsulfoxyde.
HN_3 (●); AcOH (○); BzOH (□).

possible l'utilisation de l'électrode à hydrogène pour déterminer le pK_A de cet acide dans les mélanges dont la fraction molaire en diméthylsulfoxyde est supérieure à X = 0,2.

V.3.2.2.2. acide benzoïque

L'acide benzoïque n'est pas très soluble dans l'eau et dans les mélanges riches en eau (X < 0,25); la mesure de sa solubilité permet donc d'accéder de façon directe au coefficient d'activité de transfert. Dans les mélanges plus riches en diméthylsulfoxyde la solubilité devient trop importante pour pouvoir assimiler activité et concentration. Les résultats obtenus à partir de ces mesures (méthode directe) (64) ainsi que les nôtres (méthode indirecte) montrent une variation importante du coefficient d'activité de transfert de cet acide moléculaire lorsque le milieu s'enrichit en diméthylsulfoxyde. La solubilité élevée de cet acide dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde résulte non seulement d'un renforcement des interactions acide-solvant par liaison hydrogène mais surtout d'un accroissement de la solubilité de la partie neutre (noyau benzénique).

V.3.2.2.3. acide acétique

Bien que l'acide acétique soit très soluble dans l'eau, il y a stabilisation de cet acide dans les mélanges, exceptés ceux très riches en eau. Connaissant l'important dégagement de chaleur obtenu par mélange de diméthylsulfoxyde et d'acide acétique, un tel résultat était prévisible.

A l'inverse des acides précédemment étudiés, on constate que la variation du coefficient d'activité de transfert est pratiquement nulle dans les milieux très riches en eau. D'après nos travaux, il est possible même que cet acide soit moins solvaté dans ces milieux que dans l'eau. Ce comportement différent de celui observé avec la molécule d'acide benzoïque est dû au fait que l'encombrement du groupement hydrocarboné de l'acide acétique est peu important, ce qui lui permet de prendre place relativement facilement au sein de solvants aussi structurés que l'eau. La comparaison de ces résultats à ceux obtenus dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde (cf.V.4) nous permet d'affirmer que le pouvoir solvatant du diméthylsulfoxyde se trouve masqué dans les mélanges très riches en eau, les

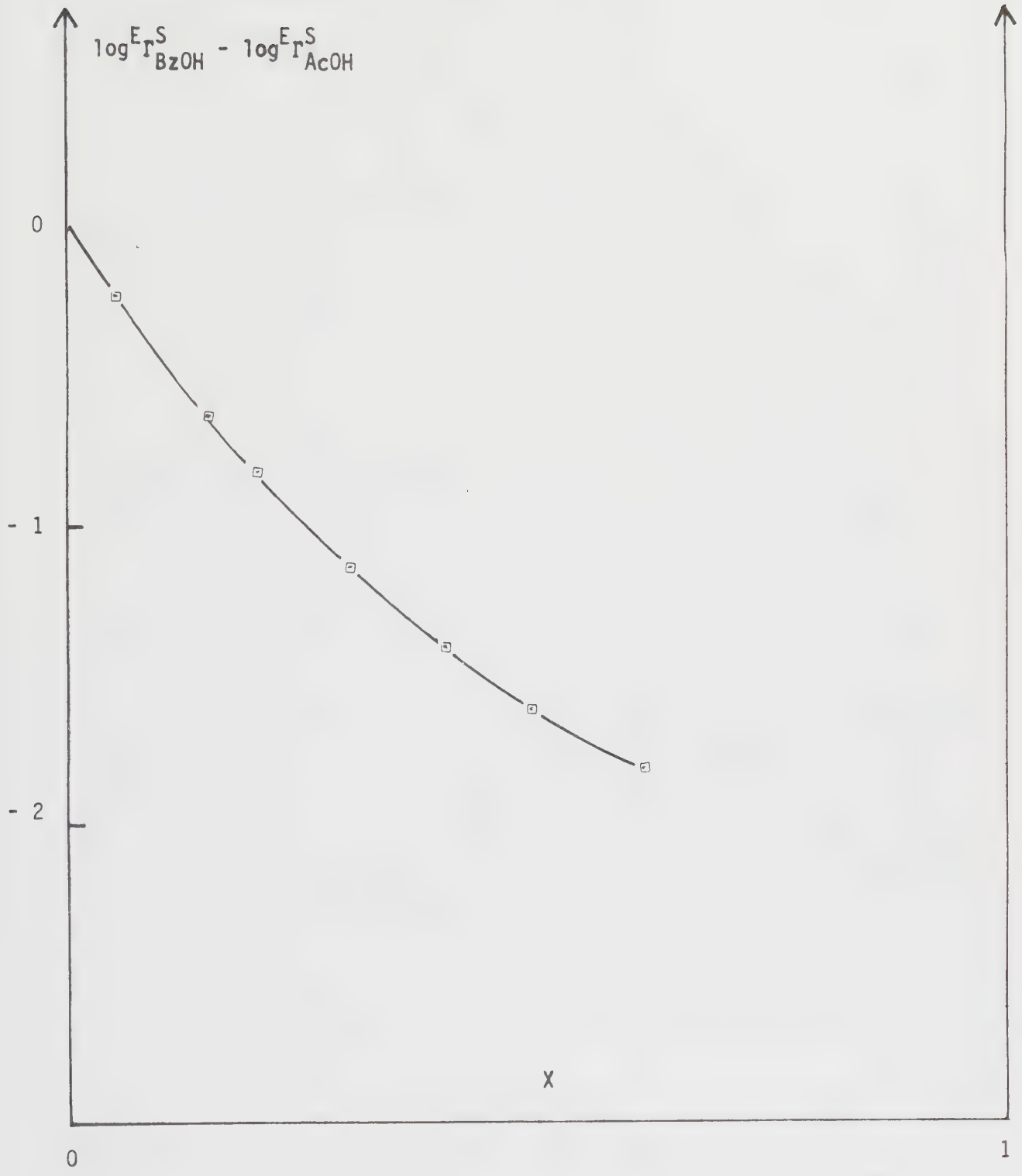


Figure 36 - variation de la solvatation relative des acides acétique et benzoïque en fonction de la fraction molaire X de diméthylsulfoxyde dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde.

molécules du solvant organique étant emprisonnées dans des amas de molécules d'eau. Pour rendre compte du comportement des dihydroxy-acétophénones dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde très riches en eau, R. ARNAUD (159) a proposé également cette hypothèse.

Si l'on compare la solvatation relative des acides acétique et benzoïque, on constate que la différence $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{BzOH} - \log {}^{E}\Gamma^{S}_{AcOH}$ (figure 36) diminue lorsque le milieu s'enrichit en diméthylsulfoxyde. Nous pouvons expliquer qualitativement cette variation : c'est le plus grand accroissement de solubilité de la partie neutre de la molécule d'acide benzoïque qui détermine la solvatation relative des deux acides.

V.3.3. *Conclusion*

Au cours de cette étude, nous avons analysé le comportement de quelques solutés moléculaires dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde. Les résultats de nos mesures montrent que la variation de solvatation des molécules, de l'eau aux milieux binaires, est en général très inférieure à celle des cations et des anions et qu'elle reste du même ordre de grandeur pour les composés électrolytes et les composés non électrolytes. Les molécules qui sont des accepteurs très forts de liaison hydrogène sont plus solvatées par l'eau que par les mélanges alors que l'addition de diméthylsulfoxyde au solvant protique accroît le pouvoir solvatant du milieu à l'égard des solutés donneurs de liaison hydrogène. Cette étude a en outre permis de confirmer que la solvatation des acides moléculaires ne peut être négligée pour interpréter la variation de dissociation de ces acides lors d'un changement de milieu.

V.4. Conclusion

Afin d'étudier, en fonction de la composition du milieu, l'évolution de la solvatation des espèces ioniques et moléculaires dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde, nous avons évalué les coefficients d'activité de transfert, de l'eau à ces mélanges, de cations monovalents, d'anions simples et complexes et de composés électrolytes et non électrolytes. Les résultats obtenus sur leur pouvoir solvatant, nous ont conduit à classer

les mélanges eau-diméthylsulfoxyde, au sein desquels existent de très fortes interactions entre les molécules de cosolvants, en trois catégories.

. mélanges riches en eau $0 < X < 0,1$

Dans ces milieux, les molécules de diméthylsulfoxyde sont emprisonnées dans des agrégats de molécules d'eau. Cependant, malgré cette propriété, la variation de solvatation des solutés n'est pas identique dans tous les cas. Les cations étudiés sont solvatés uniquement par les molécules d'eau, ce qui correspond au fait que les coefficients d'activité de transfert, de l'eau à ces mélanges, varient peu lorsque la composition du milieu est modifiée. Par contre, dans le cas des solutés qui sont peu solvatés par l'eau mais fortement solvatés par le diméthylsulfoxyde, l'évolution de la solvatation est importante. Il n'est donc pas possible de donner une interprétation générale des phénomènes dans les mélanges très riches en eau.

. mélanges riches en diméthylsulfoxyde $0,8 < X < 1$

Dans ce domaine, la faible variation du coefficient d'activité de transfert des solutés ioniques et moléculaires fortement solvatés par le diméthylsulfoxyde (cations, iode, ferrocène, acides moléculaires ...) permet de conclure à une solvatation prépondérante de ces espèces par les molécules de solvant organique. La grande affinité du diméthylsulfoxyde pour ces solutés est due aux deux centres donneurs d'électrons que possède la molécule de solvant ainsi qu'à sa polarisabilité élevée.

Les anions accepteurs de liaison hydrogène sont, par contre, plus solvatés dans l'eau que dans les mélanges ;la présence de traces d'eau dans le diméthylsulfoxyde entraîne une décroissance rapide des paramètres de transfert correspondants.

. mélanges intermédiaires $0,1 < X < 0,8$

Dans ce cas, l'entourage des ions et des solutés moléculaires par les molécules d'eau et de diméthylsulfoxyde varie de façon continue. A une

faible modification de la composition du milieu solvant correspond une variation importante du coefficient d'activité de transfert. La présence d'un point d'inflexion sur les courbes $\log\Gamma = f(X)$ pour le mélange de composition relative, deux molécules d'eau pour une molécule de diméthylsulfoxyde, confirme que l'évolution de l'enthalpie libre de transfert des solutés dans les milieux binaires est étroitement liée aux structures particulières qui peuvent exister au sein de ces milieux.

Nous avons également montré sur deux exemples que l'évaluation des coefficients d'activité de transfert des ions individuels, de l'eau aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde, conduit effectivement à des données exploitables permettant la prévision des réactions dans ces milieux (cf. annexe IV).

Cette étude des propriétés solvatantes des mélanges eau-diméthylsulfoxyde a donc permis d'une part, de confirmer l'intérêt de la notion de coefficient d'activité de transfert pour caractériser le phénomène de solvatation et, d'autre part, de préciser les particularités structurales de ces milieux binaires.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire nous avons présenté des résultats expérimentaux concernant d'une part les propriétés physiques et d'autre part le pouvoir solvatant des mélanges binaires carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde, méthanol-diméthylsulfoxyde et eau-diméthylsulfoxyde.

Le carbonate de propylène, le méthanol et l'eau sont, à 25°C, miscibles en toutes proportions au diméthylsulfoxyde. Si les mélanges des solvants aprotiques ont un comportement qui est proche de celui des milieux idéaux, les interactions moléculaires méthanol-diméthylsulfoxyde et eau-diméthylsulfoxyde conduisent, par contre, à la formation de complexes. Les mélanges hydroorganiques, en particulier, sont caractérisés par de très fortes interactions entre les molécules de cosolvants. En outre, lorsque la concentration du diméthylsulfoxyde dans l'eau n'excède pas la fraction molaire 0,1, les molécules du solvant organique se trouvent emprisonnées dans des amas de molécules d'eau. Les propriétés structurales des milieux réactionnels que nous avons étudiés sont donc très différentes.

Pour caractériser l'importance des modifications des interactions soluté-solvant, lors d'un changement de milieu, nous avons mesuré les variations d'enthalpie libre standard de solvatation d'un certain nombre de composés ioniques et moléculaires courants en adoptant, dans le cas des ions, le couple ferrocène-ferricinium comme système de référence.

Dans chaque série de mélanges, nous avons tenté d'interpréter les phénomènes de solvatation en considérant les propriétés structurales des solutés et celles des milieux solvants. En l'absence d'interactions

fortes entre les molécules de cosolvants, le milieu ne présente pas de structures particulières. Les résultats obtenus sur le pouvoir solvatant des mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde montrent que, dans ces conditions, il est possible de prévoir l'évolution de la solvatation des solutés dans les milieux binaires à partir des propriétés physico-chimiques des solvants purs.

L'analyse des phénomènes dans les mélanges méthanol-diméthyl-sulfoxyde et surtout dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde n'est pas aussi aisée. Dans les milieux hydroorganiques, en effet, la variation de la fonction enthalpie libre de transfert est généralement complexe par suite des modifications de structure très importantes. Ainsi, malgré la grande affinité du diméthylsulfoxyde pour les cations, l'addition de faibles quantités de ce solvant à l'eau modifie peu le pouvoir solvatant du milieu à l'égard des cations alors que la variation de solvatation des solutés moléculaires tels que l'iode et le ferrocène, dans les mêmes mélanges, est importante.

L'interprétation des phénomènes de solvatation que nous avons proposée met particulièrement en évidence le rôle de la structure du milieu sur l'évolution du pouvoir solvant des mélanges binaires en fonction de leur composition.

A N N E X E I

PARTIE EXPERIMENTALE

I. LES SOLVANTS

Les solvants de base utilisés sont du diméthylsulfoxyde SNPA (qualité pharmaceutique), du méthanol pour analyse Prolabo et du carbonate de propylène Eastman-Kodak.

. le diméthylsulfoxyde

Après une simple distillation sous pression réduite, le diméthylsulfoxyde est stocké sur du tamis moléculaire Linde 4Å (teneur en eau du solvant mesurée par la méthode de K. FISCHER : 50 ppm).

. le carbonate de propylène

Le solvant est distillé deux fois sous pression réduite puis stocké sur du tamis moléculaire Linde 4Å (teneur en eau du solvant mesurée par la méthode de K. FISCHER : 20 ppm).

. le méthanol

Le méthanol est distillé une fois sur de la tournure de magnésium (teneur en eau du solvant mesurée par la méthode de K. FISCHER : 100 ppm).

. l'eau

Nous avons utilisé au cours de ce travail de l'eau bidistillée.

Les mélanges sont préparés par pesée juste avant utilisation. En effet, dans le cas particulier des milieux mixtes eau-diméthylsulfoxyde, nous avons constaté une décomposition en fonction du temps (odeur de

diméthylsulfure - réactions secondaires aux électrodes de travail). Cette instabilité, sensible au bout d'une centaine d'heures environ, a aussi été remarquée par A. GOWLAND et G.H. SCHMID (175). Ces auteurs ont constaté une variation de l'indice de réfraction des mélanges en fonction du temps.

Pour caractériser la composition des mélanges nous avons utilisé les fractions molaires X (X fraction molaire en diméthylsulfoxyde). Certains auteurs ont employé d'autres unités : fractions en poids, fractions en volume. Nous donnons dans les tableaux III, VIII et XII la correspondance entre ces différentes grandeurs à la température ordinaire.

II. LES SOLUTIONS

. *les solutions d'électrolytes*

Les électrolytes sont desséchés sous vide à des températures de l'ordre de 70°C à 100°C pendant 24h. Ils sont ensuite conservés sous vide en dessicateur contenant soit du tamis moléculaire Linde 4 Å soit de l'anhydride phosphorique. Les solutions sont préparées à partir des sels ainsi déshydratés et des mélanges de solvants.

. *les solutions saturées d'iode et de ferrocène*

Les solutions saturées d'iode et de ferrocène dans l'eau, le diméthylsulfoxyde et leurs mélanges, ont été préparées par dissolution du soluté en excès à 40°C, puis immersion dans un bain thermostatique à (25,00 ± 0,01)°C pendant 48h.

III. LES REACTIFS

Les réactifs employés sont d'origine variée; leur provenance est donnée ci-dessous :

Eastman-Kodak : perchlorate, iodure, chlorure, acétate et benzoate de tétraéthylammonium, acide paratoluènesulfonique, ferrocène.

Prolabo : nitrate de thallium, acide benzoïque, iode et iodure de potassium.

Fluka : hydroxyde de tétrabutylammonium.

Frederick Smith : perchlorate de lithium, perchlorate d'argent et perchlorates alcalins.

Baker : n-dodécane

Merck : iodure de sodium et chlorure de lithium.

Certains réactifs ont été préparés et purifiés par nos soins en utilisant les modes opératoires suivants :

. *thiocyanate de tétraéthylammonium*

Ce sel est préparé par double décomposition à partir de thiocyanate de potassium Prolabo et de chlorure de tétraéthylammonium Eastman-Kodak dans l'éthanol anhydre à chaud, le chlorure de potassium très peu soluble dans ce milieu étant éliminé par filtration. Le thiocyanate de tétraéthylammonium précipité au refroidissement est recristallisé trois fois dans l'éthanol puis séché sous pression réduite à 80°C.

. *azoture de tétraéthylammonium*

Ce sel est préparé par double décomposition à partir de nitrate de tétraéthylammonium et d'azoture de sodium B.D.H. dans l'éthanol anhydre. La recristallisation est effectuée dans l'alcool éthylique absolu. Le produit obtenu a été séché sous vide à la température ordinaire.

. *acétate de tétraéthylammonium*

Dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde, les solutions d'acétate utilisées ont été préparées dans le méthanol anhydre à partir de nitrate de tétraéthylammonium et d'acétate de potassium. Le nitrate de potassium, très peu soluble dans ce milieu est éliminé par filtration.

. *perchlorate de tétraéthylammonium*

L'impureté contenue dans le produit commercial (Eastman-Kodak), vraisemblablement le bromure ou l'iodure de tétraéthylammonium, est éliminée par double recristallisation du sel dans l'eau; le perchlorate est ensuite séché sous vide à 80°C.

. *ferrocène*

Le produit commercial (Eastman-Kodak) est recristallisé dans l'éthanol, séché puis sublimé sous vide à 70°C.

. *solutions de perchlorate de ferricinium*

Les solutions aqueuses de perchlorate de ferricinium environ 0,5 M sont préparées par addition de ferrocène à des solutions d'eau de brome. Les ions bromures et leurs dérivés provenant de la réaction d'oxydo-réduction d'une part et de la réaction de dismutation du brome d'autre part sont éliminés de la solution par précipitation de leur sel d'argent insoluble à l'aide d'une solution de perchlorate d'argent. Les protons présents au sein du milieu, produits de la réaction de dismutation, sont neutralisés par une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium de titre connu.

. *gaz*

Avant barbotage dans les solutions, l'hydrogène et l'azote (qualité U de l'Air Liquide) sont desséchés par passage dans un serpentin de verre immergé dans l'azote liquide.

IV. APPAREILLAGE

. *Régulation de la température*

La voltammétrie et la potentiométrie ont été effectuées dans des cellules à double paroi reliées à un thermostat à circulation Haake, type FE (régulation à ± 0,1°C).

Les pycnomètres, les viscosimètres ainsi que les flacons contenant les solutions saturées d'iode et de ferrocène ont été maintenus à la température de (25,00 ± 0,01)°C par immersion dans un bain thermostatique Tamson.

. *Potentiométrie*

Nous avons utilisé un multimètre numérique CRC type MN 191 permettant de mesurer les potentiels d'électrode à 0,002 V près.

. *voltammétries*

. *voltammétrie simple*

Les courbes intensité-potentiel ont été tracées à l'aide d'un montage à trois électrodes. Le potentiel de l'électrode indicatrice est imposé par un potentiostat PRT-20-2 Solea, piloté par un moteur synchrovolt; le courant est enregistré sur "graphispot" Sefram. Nous avons utilisé des vitesses de polarisation de 50 mv par minute.

. *voltammétrie cyclique*

Le montage de voltammétrie cyclique est constitué par un potentiostat PRT-20-2 Solea, piloté par un générateur de signaux triangulaires GSTP Solea. L'enregistrement est effectué à l'aide d'un appareil XY "Luxy-trace" Sefram.

. surface de l'électrode de platine poli : 0,5 mm^2

. vitesse de balayage : 0,030 v/s.

. solution de ferrocène (ou de ferricinium) : 0,01 M

. solutions d'acide, d'argent(I) et de thallium(I) : 0,01 M

. *polarographie*

Le polarographe à trois électrodes utilisé est du type PR61 Solea.

. *électrodes*

. *électrode de référence*

Nous avons utilisé comme électrode de référence la demi-pile

$$Ag(s)/Ag^+ \; ClO_4^- \; (0{,}01\ M),\ Et_4N^+ \; ClO_4^- (0{,}1\ M) \;/\; Et_4N^+ \; ClO_4^- \; (0{,}1\ M) \;/$$

Le compartiment de l'électrode de référence est relié à la cellule d'électrolyse par un pont liquide $\{Et_4N^+ \; ClO_4^- \; (0{,}1\ M)\}$ terminé par deux disques de verre fritté de porosité 4.

Dans certains mélanges le perchlorate de tétraéthylammonium est remplacé par du perchlorate de lithium. Dans les milieux mixtes méthanol-diméthylsulfoxyde, la concentration de l'électrolyte indifférent est 0,06 M.

. électrodes indicatrices

- L'électrode de thallium est une électrode à fil; le dépôt de thallium sur le fil de platine est obtenu par électrolyse à potentiel contrôlé d'une solution aqueuse de nitrate de thallium 0,1 M. L'oxygène étant électroactif dans ces conditions il est nécessaire de dégazer les solutions avant électrolyse et de les maintenir sous atmosphère inerte pendant la durée de l'opération.

- L'électrode d'argent est un barreau d'argent pur.

- Les électrodes de platine poli sont des électrodes à disque de 0,8 mm de diamètre (voltammétrie) ou à fil de 0,8 mm de diamètre et 10 mm de longueur (étude des systèmes oxydo-réducteurs de l'iode).

- Le capillaire de l'électrode à gouttes de mercure utilisée en polarographie est un capillaire Radiometer, type B 400.

- Le platinage de l'électrode de platine à disque (voltammétrie) ou à fil (potentiométrie) est réalisé en milieu aqueux. L'électrode est ensuite rincée à l'eau et à l'alcool puis séchée à l'air chaud.

La composition du bain de platinage est la suivante : 1g de tétrachlorure de platine pour 30 ml d'eau distillée.

. Spectrophotométrie

L'enregistrement des spectres dans le domaine du visible a été réalisé à l'aide d'un spectromètre Lérès-Spila, les mesures de densités optiques étant effectuées en utilisant un appareil Prolabo type Jean et Constant.

. Constantes physiques des mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde

Les constantes diélectriques ont été mesurées à l'aide d'un appareil "Multi-Dekameter" DK06-W.T.W.* à la fréquence de 1,8 MHz. Les densités et les viscosités ont été déterminées à l'aide de pycnomètres d'OSTWALD et de viscosimètres de type UBELHODE. Les mesures des indices de réfraction ont été effectuées au réfractomètre d'ABBE, à la longueur d'onde de la raie D du sodium. Les chaleurs de mélange ont été mesurées en utilisant un calorimètre différentiel Technochim.*

* *Nous tenons à remercier le laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de la ville de PARIS, associé au C.N.R.S., et le laboratoire de Spectrochimie Moléculaire et de Thermodynamique Chimique de la Faculté des Sciences de BREST qui ont mis à notre disposition respectivement l'appareil de mesure des constantes diélectriques et le calorimètre différentiel.*

A N N E X E II

DETERMINATION DES CONSTANTES DE STABILITE DES COMPLEXES HALOGENURES ET PSEUDO-HALOGENURES DE L'ARGENT(I)

Mode opératoire général

A 50 ml d'une solution 0,01 M environ en ion complexant et 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium dans le milieu solvant, on ajoute une solution titrée de perchlorate d'argent (0,1 M) dans le milieu, à l'aide d'une burette de précision de 2 ml graduée en 1/100e de ml. La solution est constamment agitée durant le titrage. Le potentiel de l'électrode d'argent est mesuré après chaque addition de réactif, lorsque le potentiel est stabilisé.

Les formules et les constantes de stabilité des complexes formés au cours du titrage sont obtenues par analyse mathématique de la courbe de titrage potentiométrique.

Exemple *Stabilité des complexes iodure de l'argent(I) dans le mélange eau-diméthylsulfoxyde de fraction molaire 0,6 en solvant organique.*

L'iodure donne avec l'argent(I), outre l'espèce moléculaire insoluble AgI(s), plusieurs complexes anioniques solubles : AgI_2^-, $Ag_2I_3^-$ et $Ag_3I_4^-$.

Le domaine d'existence de ces complexes est fonction des proportions relatives des ions iodure et argent introduits en solution.

Soit x le rapport $\frac{\text{quantité totale d'argent(I)}}{\text{quantité totale d'iodure}}$ en solution.

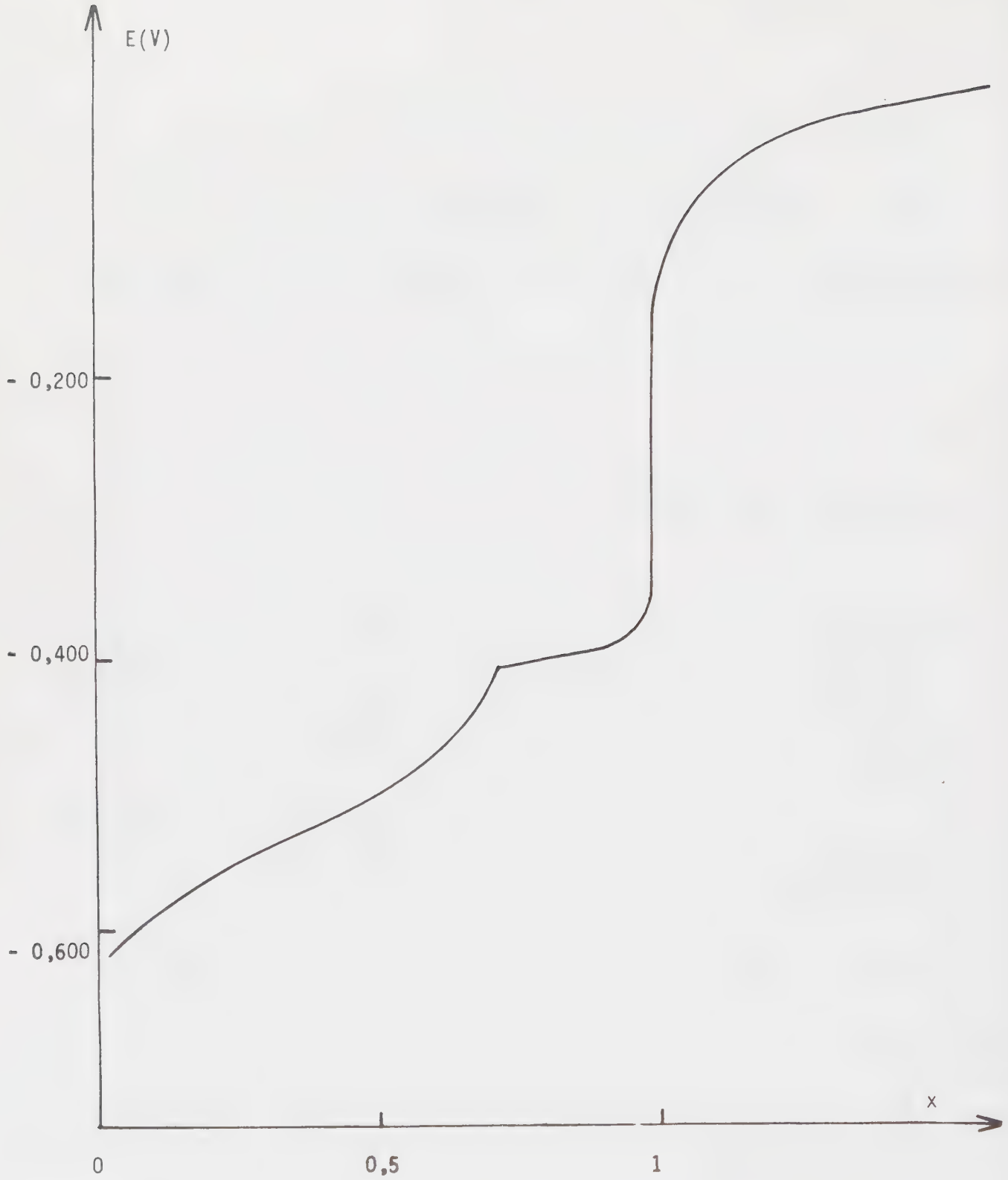


Figure 37 - titrage potentiométrique de Et_4NI 0,01M par le perchlorate d'argent, milieu Et_4NClO_4 0,1M.

On observe pour

0	<	x	<	0,3	un seul complexe soluble : AgI_2^-
0,3	<	x	<	0,55	deux complexes solubles : AgI_2^- et $Ag_2I_3^-$
0,55	<	x	<	0,7	deux complexes solubles : $Ag_2I_3^-$ et $Ag_3I_4^-$
0,7	<	x	<	1	un complexe soluble $Ag_3I_4^-$ et un complexe insoluble AgI(s)

Ces résultats ainsi que les valeurs des constantes de stabilité des complexes formés ont été obtenus par analyse mathématique de la courbe de titrage potentiométrique (figure 37) d'une solution d'iodure de tétraéthylammonium 0,01 M par une solution de perchlorate d'argent 0,1 M en milieu perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M.

1. Stabilité du complexe AgI_2^- : 0 < x < 0,3

A la première partie de la courbe de titrage potentiométrique 0 < x < 0,3 correspond la réaction de formation du complexe soluble AgI_2^- suivant :

$$Ag^+ + 2\ I^- \rightleftharpoons AgI_2^-$$

A cet équilibre correspond la constante de stabilité

$$\beta_{21} = \frac{|AgI_2^-|}{|Ag^+||I^-|^2}$$

L'équation de cette portion de courbe est :

$$E = A - 0{,}059\ (2\ \log(1-2x) - \log x)$$

avec

$$A = E^o_{Ag/Ag^+} + 0{,}059\ p\beta_{21} - 0{,}059\ \log Co$$

Co étant la concentration initiale en iodure et E^o_{Ag/Ag^+} le potentiel normal du système Ag/Ag^+ dans le milieu considéré.

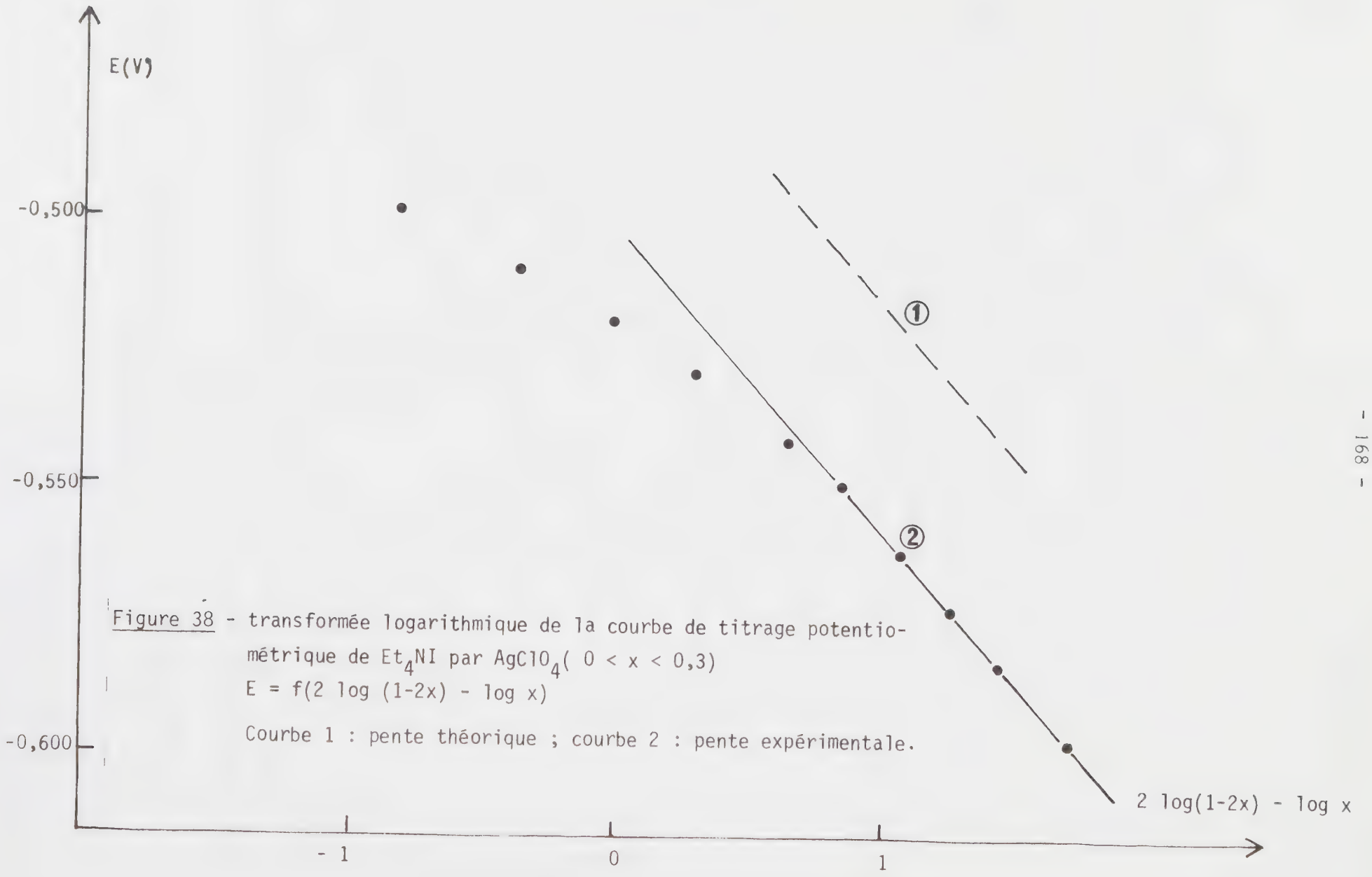


Figure 38 - transformée logarithmique de la courbe de titrage potentiométrique de Et_4NI par $AgClO_4$($0 < x < 0,3$)
$E = f(2 \log (1-2x) - \log x)$

Courbe 1 : pente théorique ; courbe 2 : pente expérimentale.

Nous avons tracé les variations de E en fonction de $2\log(1-2x) - \log x$ pour x variant de 0 à 0,3 (figure 38). La courbe obtenue est une droite de pente voisine de 0,059 V par unité de logarithme dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer $p\beta_{21}$

$$p\beta_{21} = -12,5 \pm 0,1$$

2. *Stabilité du complexe $Ag_2I_3^-$: $0,3 < x < 0,55$*

Soit β_{32} la constante de stabilité du complexe $Ag_2I_3^-$:

$$\beta_{32} = \frac{|Ag_2I_3^-|}{|Ag.^+|^2|I^-|^3}$$

En tenant compte des bilans stoechiométriques et de la constante β_{21} nous pouvons écrire :

$$xCo = |AgI_2^-| + 2|Ag_2I_3^-| \qquad (1)$$

et

$$Co = |I^-| + 2|AgI_2^-| + 3|Ag_2I_3^-| \qquad (2)$$

soit par soustraction

$$(1-x)\,Co = |I^-| + |AgI_2^-| + |Ag_2I_3^-| \qquad (3)$$

d'autre part

$$|AgI_2^-| = \beta_{21}\,|Ag^+|\,|I^-|^2 \qquad (4)$$

soit

$$|Ag_2I_3^-| = \frac{1}{2}\,(xCo - \beta_{21}\,|Ag^+|\,|I^-|^2) \qquad (5)$$

en portant les valeurs de AgI_2^- et de $Ag_2I_3^-$ dans (3) on obtient :

$$(1 - \frac{3}{2}\,x)Co = \frac{1}{2}\,\beta_{21}\,|Ag^+|\,|I^-|^2 + |I^-| \qquad (6)$$

La concentration des ions Ag^+ libres en solution est déterminée à partir de la mesure du potentiel de l'électrode d'argent

$$E = E^o_{Ag/Ag^+} + 0,059 \log |Ag^+| \qquad (7)$$

On calcule donc la constante

$$\beta_{32} = \frac{|Ag_2I_3^-|}{|Ag^+|^2|I^-|^3}$$

en déterminant en chaque point la concentration des ions Ag^+, I^- et $Ag_2I_3^-$ à partir des équations (7), (6) et (5). Nous donnons dans le tableau ci-dessous les résultats de nos calculs :

x	0,36	0,40	0,44	0,48
$p\beta_{32}$	- 24,9	- 25,3	- 25,2	- 25,3

soit $p\beta_{32} = - 25,2 \pm 0,3$

3. *Stabilité du complexe $Ag_3I_4^-$: 0,55 < x < 0,7*

Comme pour le complexe $Ag_2I_3^-$, la constante de stabilité

$$\beta_{43} = \frac{|Ag_3I_4^-|}{|Ag^+|^3|I^-|^4}$$

relative au complexe soluble $Ag_3I_4^-$ est déterminée en calculant en chaque point du titrage la concentration des ions Ag^+, I^- et $Ag_3I_4^-$:

$$xCo = |AgI_2^-| + 2|Ag_2I_3^-| + 3|Ag_3I_4^-| \qquad (1')$$

$$Co = |I^-| + 2|AgI_2^-| + 3|Ag_2I_3^-| + 4|Ag_3I_4^-| \qquad (2')$$

soit

$$(1-x)Co = |I^-| + |AgI_2^-| + |Ag_2I_3^-| + |Ag_3I_4^-| \qquad (3')$$

d'autre part

$$|AgI_2^-| = \beta_{21}|Ag^+||I^-|^2 \qquad (4')$$

et

$$|Ag_2I_3^-| = \beta_{32}|Ag^+|^2|I^-|^3 \qquad (5')$$

soit

$$|Ag_3I_4^-| = \frac{1}{3}(xCo - \beta_{21}|Ag^+||I^-|^2 - 2\beta_{32}|Ag^+|^2|I^-|^3) \qquad (6')$$

en portant les valeurs de AgI_2^-, $Ag_2I_3^-$ et $Ag_3I_4^-$ dans l'équation (3') on obtient :

$$(1-\frac{4}{3}x)Co = \frac{1}{3}\beta_{21}|Ag^+|^2|I^-|^3 + \frac{2}{3}\beta_{21}|Ag^+||I^-|^2 + |I^-| \quad (7')$$

Dans ces conditions, il est possible de déterminer β_{43} point par point en résolvant les équations (7), (7') et (6')

x	0,60	0,63	0,66
$p\beta_{43}$	- 36,8	- 36,4	- 36,9

soit

$$p\beta_{43} = -36,7 \pm 0,3$$

4. Produit de solubilité de l'iodure d'argent

pour $x > 0,7$, l'iodure d'argent précipite suivant la réaction

$$Ag_3I_4^- + Ag^+ \rightleftharpoons 4\ AgI(s)$$

caractérisée par la constante $Kp = |Ag_3I_4^-||Ag^+|$

En tenant compte des bilans stoechiométriques

$$xCo = 3|Ag_3I_4^-| + |AgI(s)|$$

et

$$Co = 4|Ag_3I_4^-| + |AgI(s)|$$

on obtient en négligeant $|I^-|$ devant $|Ag_3I_4|^-$

$$|Ag_3I_4^-| = (1-x)Co$$

Le potentiel de l'électrode d'argent vérifie alors l'équation

$$E = B - 0,059 \log(1-x)$$

avec

$$B = E^o_{Ag/Ag^+} + 0,059 \log Kp - 0,059 \log Co$$

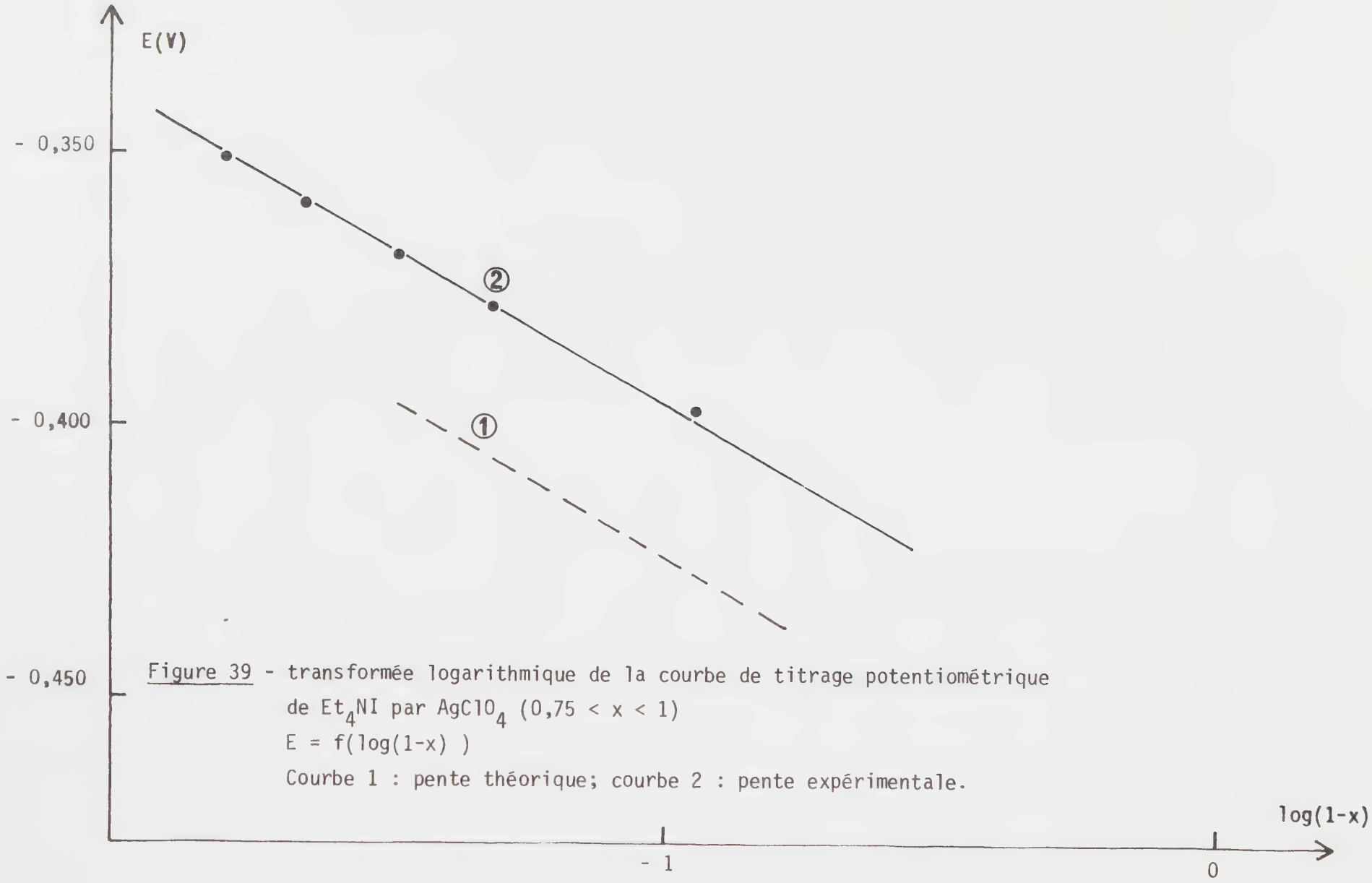


Figure 39 - transformée logarithmique de la courbe de titrage potentiométrique de Et_4NI par $AgClO_4$ ($0,75 < x < 1$)

$E = f(\log(1-x))$

Courbe 1 : pente théorique; courbe 2 : pente expérimentale.

Nous avons reproduit les variations de E en fonction de log(1-x) pour x variant de 0,75 à 1 (figure 39). La courbe obtenue est une droite de pente 0,059 V par unité de logarithme dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer Kp. Le produit de solubilité de l'iodure d'argent Ks est lié à la constante Kp par la relation

$$Ks = \frac{Kp}{\beta_{43}}^{1/4}$$

soit

$$pKs = 12,2 \pm 0,1$$

REMARQUE

Pour les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde dont la teneur en diméthylsulfoxyde est inférieure à 0,5, nous avons dû utiliser du perchlorate de lithium comme sel de fond pour étudier la stabilité des complexes iodure de l'argent(I). En effet, en présence du cation tétraéthylammonium, il y a précipitation d'un sel insoluble.

A N N E X E III

DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE STABILITE DU COMPLEXE TRIIODURE

Dans de nombreux solvants, l'iode réagit avec l'iodure en formant un complexe 1-1. A cet équilibre

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

correspond la constante de stabilité $\beta_{11} = \dfrac{|I_3^-|}{|I_2|.|I^-|}$

Cette constante de stabilité est liée aux potentiels normaux des systèmes oxydo-réducteurs I_3^-/I_2 (E_1^o) et I^-/I_3^- (E_2^o) par la relation

$$p\beta_{11} = \frac{E_2^o - E_1^o}{0,088} \quad \text{à } 25°C$$

Pour déterminer la constante β_{11} , nous avons mesuré les potentiels normaux E_1^o et E_2^o par potentiométrie à courant nul (électrode indicatrice à fil de platine poli) en vérifiant préalablement la validité de la loi de NERNST pour chacun des systèmes oxydo-réducteurs concernés soit :

$$E_{1\ eq} = E_1^o + \frac{0,059}{2} \log \frac{|I_2|^3}{|I_3^-|^2}$$

et

$$E_{2\ eq} = E_2^o + \frac{0,059}{2} \log \frac{|I_3^-|}{|I^-|^3}$$

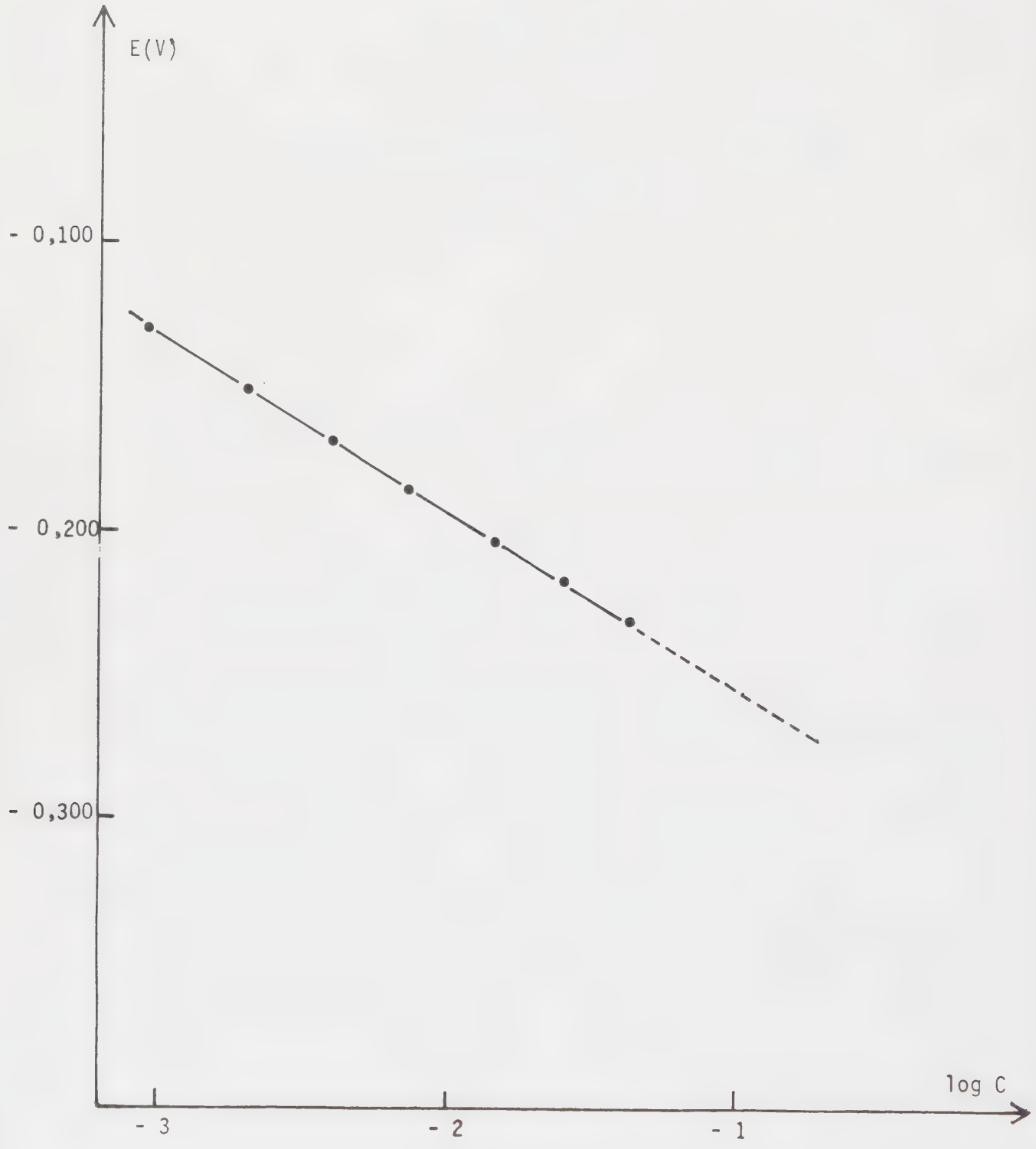


Figure 40 - mélange carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde X_{DMSO} = 0,2. variations du potentiel de l'électrode indicatrice de platine poli, en fonction de la concentration d'une solution équimoléculaire en iodure et en triiodure de tétraéthylammonium.

Les valeurs que nous avons obtenues sont en fait celles des potentiels normaux apparents (E'^{o}_{1} et E'^{o}_{2}) et des constantes de stabilité apparentes (β'_{11}) à force ionique constante (μ = 0,1 M pour les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde et eau-diméthylsulfoxyde; μ = 0,06 M pour les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde).

. *Détermination du potentiel normal apparent* E'^{o}_{2}

Lorsque les espèces I^- et I_3^- sont présentes en solution à la même concentration C, le potentiel d'une électrode de platine poli plongeant dans la solution est donné par la relation

$$E_2 = E'^{o}_{2} - 0{,}059 \log C$$

Nous avons mesuré le potentiel d'équilibre de telles solutions, la concentration c variant par dilution de 5.10^{-2} à 2.10^{-3} M environ. Compte tenu de l'existence de la réaction d'équilibre $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$, cette méthode n'est applicable que si le complexe triiodure est relativement stable dans le milieu solvant ($p\beta'_{11} < -4{,}5$). En effet, la dilution favorise la dissociation du complexe triiodure et par conséquent entraîne une modification des proportions relatives de I^- et de I_3^- dans le milieu. Nous avons pu utiliser la technique de dilution dans le cas des mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde et méthanol-diméthylsulfoxyde d'une part ainsi que dans le cas des mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en solvant aprotique (X > 0,4) d'autre part. Sur la figure 40, sont représentées les variations de $E_{2\ eq}$ en fonction de log C dans le cas particulier du mélange carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde X = 0,2.

Dans le cas des mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en eau (X < 0,4), les mesures potentiométriques ont été effectuées sur des solutions contenant un excès d'iodure ($|I^-| >> |I_3^-|$) destiné à stabiliser le complexe I_3^-. Les concentrations respectives de I_3^- et de I^- étant connues, E'^{o}_{2} a été déterminé par application directe de la loi de NERNST.

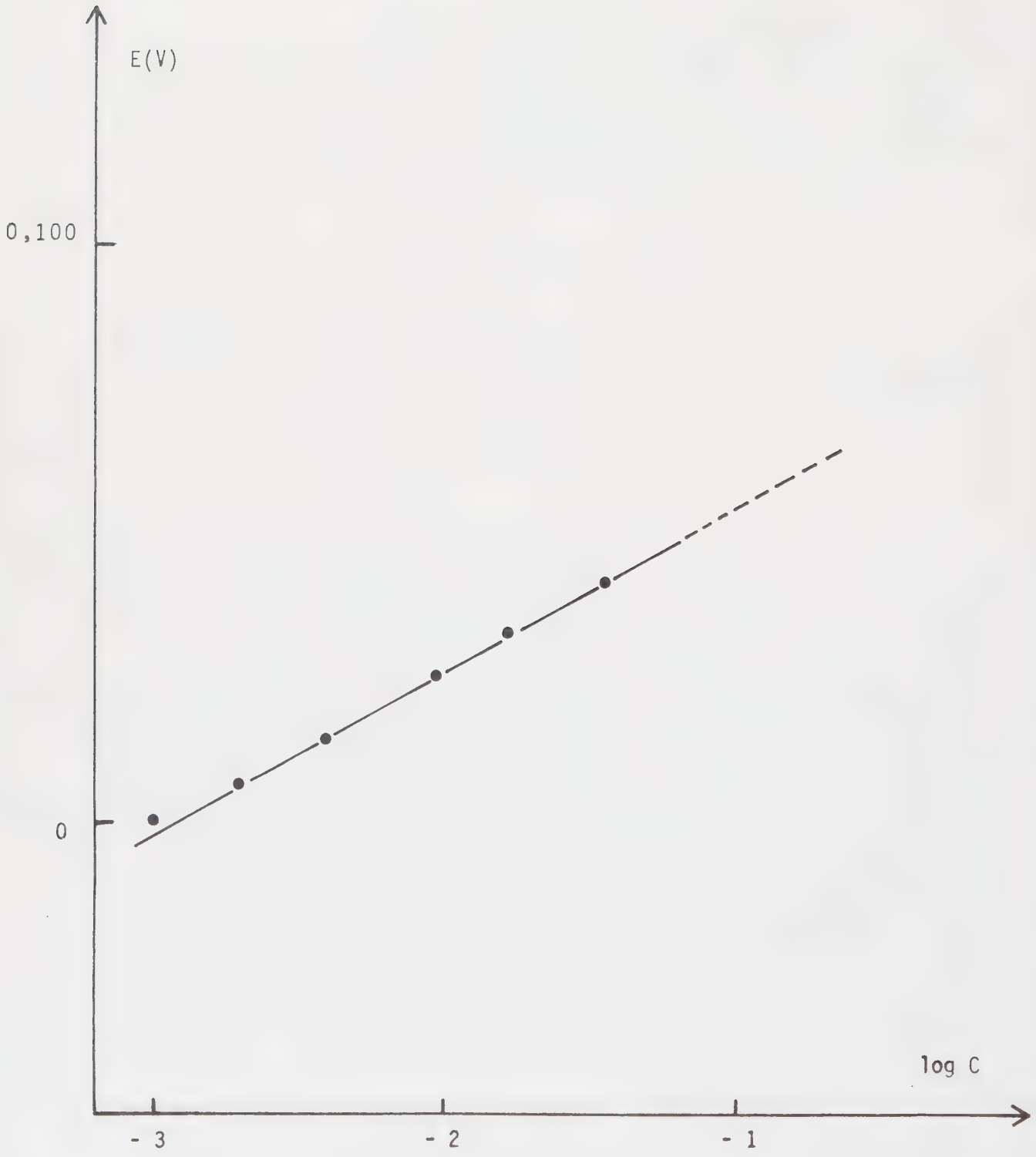


Figure 41 - mélange méthanol-diméthylsulfoxyde X_{DMSO} = 0,1. Variations du potentiel de l'électrode indicatrice de platine poli, en fonction de la concentration d'une solution équimoléculaire en iode et en triiodure de sodium.

. *Détermination du potentiel normal apparent* E'^{o}_{1}

En présence du diméthylsulfoxyde, la détermination du potentiel normal apparent du système I_2/I_3^- (E'^{o}_{1}) est délicate par suite de la réaction de l'iode sur ce solvant. L'iodure étant l'un des produits de cette réaction, sa formation entraîne une modification des concentrations de l'iode et du triiodure au cours de l'expérience. La vitesse de la réaction de décomposition de l'iode, assez grande dans le diméthylsulfoxyde pur, diminue en présence d'un cosolvant. Ainsi, dans les mélanges dont la fraction molaire en diméthylsulfoxyde est inférieure à 0,5, la réaction est suffisamment lente pour permettre l'étude de solutions équimoléculaires d'iode et de triiodure stables plus d'une heure. Selon la composition du mélange considéré, nous avons donc utilisé différents modes opératoires pour déterminer E'^{o}_{1}.

Méthode par dilution

Lorsque les espèces I_2 et I_3^- sont présentes en solution à la même concentration c, le potentiel d'une électrode de platine poli plongeant dans la solution est donné par la relation

$$E_{1\ eq} = E'^{o}_{1} + \frac{0,059}{2} \log c$$

Nous avons mesuré le potentiel d'équilibre de telles solutions, la concentration c variant par dilution de 5.10^{-2} à 2.10^{-3} M environ. Compte tenu de la stabilité du complexe triiodure dans le milieu mixte étudié d'une part et de l'influence de la teneur en diméthylsulfoxyde sur la réactivité de l'iode d'autre part, nous n'avons utilisé cette technique que dans le cas des mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde et méthanol-diméthylsulfoxyde dont la fraction molaire en diméthylsulfoxyde est inférieure à 0,5. Nous avons représenté sur la figure 41 les variations de $E_{1\ eq}$ en fonction de log c dans le cas particulier du mélange méthanol-diméthylsulfoxyde X = 0,1.

Méthode générale

Le potentiel E'^{o}_{1} a été déterminé par application directe de la loi de NERNST, les concentrations respectives de l'iode et du triiodure en équilibre lors de la mesure potentiométrique étant simultanément mesurées. La concentration de triiodure est déterminée par ampérométrie. Lorsque ce complexe est relativement stable ($p\beta'_{11} < -5$), la concentration de l'iode en équilibre est évaluée par titrage à l'aide d'une solution d'iodure de titre connu.

Dans le cas inverse, un titrage par une solution de thiosulfate de titre connu permet de déterminer la somme des concentrations d'iode et de triiodure en solution.

REMARQUE

Dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en eau ($X < 0,4$) ainsi que dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde riches en méthanol ($X < 0,4$) le sel de fond qui maintient la force ionique sensiblement constante dans le milieu solvant ne peut être le perchlorate de tétraéthylammonium, l'anion triiodure précipitant en présence de ce sel. Dans ce cas, nous avons utilisé comme sel de fond le perchlorate de lithium.

A N N E X E IV

PREVISIONS DES REACTIONS A PARTIR DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE DE TRANSFERT DANS LES MELANGES EAU-DIMETHYLSULFOXYDE.

La connaissance des coefficients d'activité de transfert permet de prévoir des réactions dans les solvants à partir des réactions connues dans l'eau; nous avons voulu vérifier sur deux exemples simples si nos résultats conduisent à des prévisions valables.

a) *Transfert du couple (H^+, Cl^-)*

La mesure de la f.e.m. standard de la pile

$$Pt(s)/H_2(g),\ H^+, Cl^-/AgCl(s)/Ag(s)$$

dans l'eau et dans les mélanges, permet la détermination directe de l'expression $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{H^+} + \log {}^{E}\Gamma^{S}_{Cl^-}$, les ions H^+ et Cl^- solvatés étant les seules particules d'activité variable au sein du système. Plusieurs auteurs (141,67,40,176) ont mesuré la f.e.m. standard de cette pile dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en eau ($X < 0,5$).

La comparaison de nos résultats à ceux de ces auteurs (tableau XXXXII) montre que l'accord est très satisfaisant.

b) *Produit de solubilité de l'iodure de thallium*

Nous avons déterminé la formule et la constante de stabilité des complexes iodure du thallium (I) dans quelques mélanges eau-diméthylsulfoxyde

TABLEAU XXXXII

Variation de l'expression $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{H^+} + \log {}^{E}\Gamma^{S}_{Cl^-}$ de l'eau

aux mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en eau.

X_{DMSO}	0	0,025	0,055	0,09	0,13	0,19	0,26	0,35	0,48
J.P. MOREL (67)	0	0	0	0	+0,02	0,04	0,08	0,26	0,6
K.H. KHOO (141)	0	0	0		0,03		0,1		0,7
nos valeurs	0	0±0,3	0±0,3	-0,1±0,3	-0,2±0,3	-0,1±0,3	0,2±0,3	0,4±0,3	0,8±0,3

en suivant par potentiométrie à intensité nulle le titrage d'une solution d'iodure par une solution de thallium(I). Au cours de ce titrage il n'y a formation que du composé moléculaire insoluble TlI(s) et ce quel que soit le milieu mixte considéré.

Pour étudier la solvatation du cation Tl^+ et celle de l'anion I^-, nous avons évalué les termes $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{Tl^+}$ et $\log {}^{E}\Gamma^{S}_{I^-}$. Connaissant le produit de solubilité de l'iodure de thallium dans l'eau, il est possible de calculer le produit de solubilité de ce sel dans le solvant S par la relation

$$pK^{S}_{s\ TlI(s)} = pK^{E}_{s\ TlI(s)} + \log {}^{E}\Gamma^{S}_{Tl^+} + \log {}^{E}\Gamma^{S}_{I^-}$$

Nos résultats sont résumés dans le tableau XXXXIII et sur la figure 42. La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales montre que l'accord est bon, en particulier dans les mélanges riches en eau.

TABLEAU XXXXIII

Produit de solubilité de l'iodure de thallium dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde (μ= 0,1M)

X_{DMSO}	pK^{S}_{s} mesuré	pK^{S}_{s} calculé
0,1	6,7 ± 0,1	6,7 ± 0,3
0,2	6,5 ± 0,1	6,5 ± 0,3
0,4	5,7 ± 0,1	5,5 ± 0,3
0,6	5,1 ± 0,1	4,8 ± 0,3
0,8	4,8 ± 0,1	4,6 ± 0,3
0,9	4,8 ± 0,1	4,6 ± 0,3
1	4,7 ± 0,1	4,9 ± 0,3

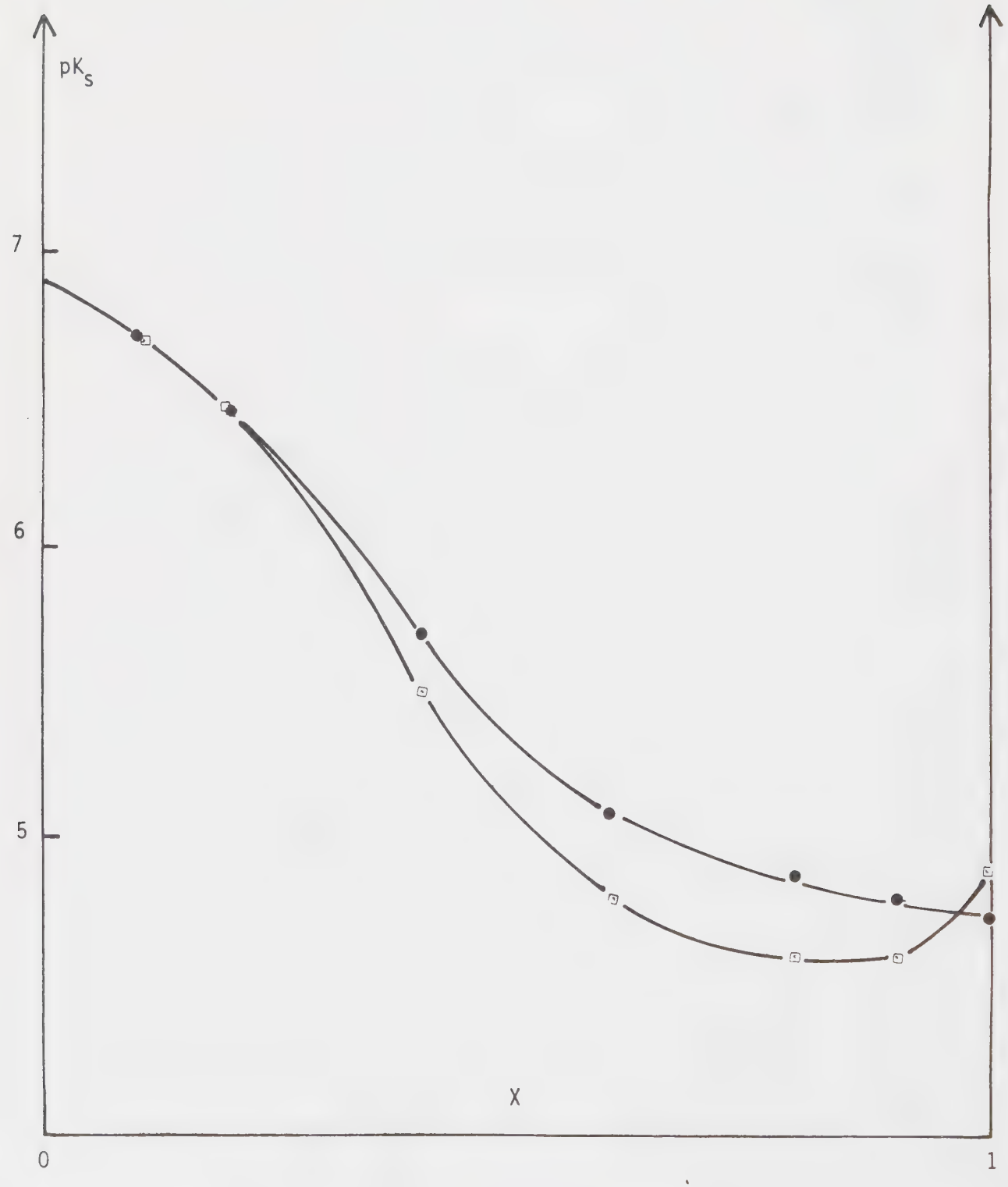


Figure 42 - produit de solubilité de l'iodure de thallium dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde.
Courbe théorique (□); courbe expérimentale (●).

BIBLIOGRAPHIE

1. J.D. BERNAL et R.H. FOWLER, J.chem.Phys.,1933,1,515.
2. O.Y. SAMOILOV, Zh.fiz.Khim.,1946,20,12.
3. L. PAULING, "Hydrogen Bonding", Ed. D. HADZI et T.W. THOMPSON, Pergamon Press, Londres,1959,1.
4. H.S. FRANK et W.Y. WEN, Discuss.Faraday Soc.,1957,24,133.
5. G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA, J.chem.Phys.,1962,36,3382.
6. C. BROT, Ann.Phys.,1957,13,714.
7. M. MAGAT, "Hydrogen Bonding", Ed. D. HADZI et T.W. THOMPSON, Pergamon Press, Londres,1959,309.
8. L.H. THOMAS, J.chem.Soc.,1063,1995.
9. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", Oxford,1960,473.
10. C. REID et T.M. CONNOR, "Hydrogen Bonding", Ed. D. HADZI et T.W. THOMPSON, Pergamon Press,Londres,1959,77.
11. H. FINEGOLD, J.phys.Chem.,1968,72,3244.
12. L. SIMERAL et R.L. AMEY, J.phys.Chem.,1970,74,1443.
13. R. KEMPA et W.H. LEE, J.chem.Soc.,1961,100.
14. W.W. EPSTEIN et F.H. SWEIT, Chem.Rev.,1967,67,247.
15. W.D. HORROCKS et F.A. COTTON, Spectrochim.Acta,1961,17,134.
16. D. MARTIN, A. WEISE et H.J. NICLAS, Angew.Chem.,1967,6,318.
17. H. DREIZLER et G. DENDL, Z.Naturforsch,1964,19A,512.
18. A. ALLERHAND et P.V.R. SCHLEYER, J.amer.chem.Soc.,1963,85,1715.
19. R.L. AMEY, J.phys.Chem.,1968,72,3358.
20. R.H. FIGUEROA, E. ROIG et H.H. SZMANT, Spectrochim.Acta,1966,22,587.
21. N. LUMBROSO-BADER, M.T. CHENON et J. BOUQUANT, J.Chim.phys.,1970,67,1830.
22. A.J. PARKER, Quart.Rev.,1962,16,163.
23. R.H. COLE, J.chem.Phys.,1957,27,33.
24. T.B. HOOVER, J.phys.Chem.,1969,73,57.
25. R. REYNAUD, Bull.Soc.chim.,1972,532.
26. D. DECROOCQ, Bull.Soc.chim.,1964,127.
27. J.P. GROLIER et A. VIALLARD, J.Chim.phys.,1971,68,1442.

28. F. DOLEZALEK, Z.phys.Chem.,1913,83,73.
29. R. REYNAUD, Bull.Soc.chim.,1971,4269.
30. J.J. LINDBERG et I. PIETILÄ, Suomen Kemistil.,1969,35B,30.
31. R.J. FORT et W.R. MOORE, Trans.Faraday Soc.,1965,61,202.
32. W. DRINKARD et D. KIVELSON, J.phys.Chem.,1958,62,1494.
33. R.J. FORT et W.R. MOORE, Trans.Faraday Soc.,1966,62,1112.
34. T.A. BAK et K. ANDERSEN, Acta chem.scand.,1958,12,1367.
35. J.C. HALLE, F. TERRIER et R. GABORIAUD, Bull.Soc.chim.,1973,37.
36. B.G. COX et P.T. MCTIGUE, Austral.J.Chem.,1967,20,1815.
37. R.G. LEBEL et D.A.I. GORING, J.Chem. and eng.Data,1962,7,100.
38. C.F. LAU, P.T. WILSON et D.V. FENBY, Austral.J.Chem.,1970,23,1143.
39. H.L. CLEVER et S.P. PIGOTT, J.chem.Thermod.,1971,3,221.
40. R.K. WOLFORD, J.phys.Chem.,1964,68,3392.
41. R. RALLO, F. RODANTE et P. SILVESTRONI, Thermochim.Acta,1970,1,311.
42. J. KENTTÄMAA et J.J. LINDBERG, Suomen Kemistil.,1960,33B,32.
43. J.M.G. COWIE et P.M. TOPOROWSKI, Canad.J.Chem.,1961,39,2240.
44. F. PODO et V. VITTI, "Rapporti dei Laboratori di Fisica dell'Istituto Superiore di Sanita",I S S 69/33, Rome,1969.
45. E. TOMMILA et A. PAJUNEN, Suomen Kemistil.,1968,41B,172.
46. R. REYNAUD, C.R.Acad.Sci.,1968,266,série C,489.
47. J.J. LINDBERG et J. KENTTÄMAA, Suomen Kemistil.,1960,33B,104.
48. G. DOUHERET, Bull.Soc.chim.,1968,3122.
49. G. DOUHERET et M. MORENAS, C.R.Acad.Sci.,1967,264,série C,729.
50. Y. DOUCET, F. CALMES-PERRAULT et M.T. DURAND, C.R.Acad.Sci.,1965,260, groupe 5,1878.
51. G.J. SAFFORD, P.C. SCHAFFER, P.S. LEUNG, G.F. DOEBBLER, G.W. BRADY et E.F.X. LYDEN, J.chem.Phys.,1969,50,2140.
52. G. BRINK et M. FALK, J.Mol.Structure,1970,5,27.
53. A. LE NARVOR, E. GENTRIC et P. SAUMAGNE, Canad.J.Chem.,1971,49,1933.
54. J.R. SCHERER, M.K. GO et S. KINT, J.phys.Chem.,1973,77,2108.
55. W. KÖHLER et R. RADEGLIA, Z.phys.Chem.,1970,243,127.
56. J.J. LINDBERG et C. MAJANI, Acta chem.scand.,1963,17,1477.
57. K.H. JUNG et J.B. HYNE, Canad.J.Chem.,1970,48,2425.
58. K.J. PACKER et D.J. TOMLINSON, Trans.Faraday Soc.,1971,67,1302.
59. D.H. RASMUSSEN et A.P. MACKENZIE, Nature,1968,220,1315.

60. S.A. SCHICHMAN et R.L. AMEY, J.phys.Chem.,1971,75,98.
61. J.R. HOLMES, D. KIVELSON et W.C. DRINKARD, J.amer.chem.Soc.,1962,4677.
62. J.A. GEDDES, J.amer.chem.Soc.,1933,55,4832.
63. J.A. GLASEL, J.amer.chem.Soc.,1970,92,372.
64. J.P. MOREL, Thèse, A.O.3249,Clermont-Ferrand,1969.
65. G. NEMETHY et H.A. SCHERAGA, J.chem.Phys.,1962,36,3401.
66. D.D. MACDONALD, M.D. SMITH et J.B. HYNE, Canad.J.Chem.,1971,49,2817.
67. J.P. MOREL, Bull.Soc.chim.,1967,1405.
68. E.A. SYMONS, Canad.J.Chem.,1971,49,3940.
69. D.D. MACDONALD et J.B. HYNE, Canad.J.Chem.,1971,49,611.
70. S. LINDENBAUM, J.phys.Chem.,1966,70,814.
71. S. LINDENBAUM, J.phys.Chem.,1970,74,3027.
72. H.S. FRANK et M.J. EVANS, J.chem.Phys.,1945,13,507.
73. N.P. YAO et D.N. BENNION, J.phys.Chem.,1971,75,1727.
74. I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE et W.D. LARSON, J.amer.chem.Soc.,1938,60,2512.
75. E. GRUNWALD et J. BERKOWITZ, J.amer.chem.Soc.,1951,73,4939.
76. R.G. BATES, "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents", vol.1, Ed.J.J. LAGOWSKI, Academic Press,New-York,1966.
77. M. ALFENAAR et C.L. DE LIGNY, Rec.Trav.chim.Pays-Bas,1967,86,929.
78. M. BORN, Z.phys.Chem.,1920,1,45.
79. W.M. LATIMER, K.S. PITZER et C.M. SLANSKI, J.chem.Phys.,1939,7,108.
80. V.A. PLESKOV, Usp.Khim.,1947,16,254.
81. N.A. ISMAILOV, Zh.fiz.Khim.,1960,64,2414.
82. E. GRUNWALD, G. BAUGHMAN et C. KOHNSTAM, J.amer.chem.Soc.,1960,82,5801.
83. A.J. PARKER et R. ALEXANDER, J.amer.chem.Soc.,1967,89,5549.
84. H. STREHLOW, "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents", vol.1,Ed.J.J. LAGOWSKI, Academic Press,New-York,1966.
85. R. ALEXANDER, A.J. PARKER, J.H. SHARP et W.E. WAGHORN, J.amer.chem.Soc., 1972,94,1148.
86. I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI, J.phys.Chem.,1972,76,2024.
87. M. LE DEMEZET, Thèse, A.O. 3778, Brest,1970.
88. M. L'HER, Thèse, A.O. 7888, Brest,1973.
89. M. L'HER et J. COURTOT-COUPEZ, J.electroanal.Chem.,1973,48,265.
90. J. COURTOT-COUPEZ, A. LAOUENAN et M. LE DEMEZET, C.R.Acad.Sci.,1968, 267, série C,1475.

91. R. PRINS, A.R. KORSWAGEN et A.G.T.G. KORTBEEK, J.organo metall.Chem., 1972,39,335.
92. J. LELIEVRE, C. LE FEUVRE et R. GABORIAUD, C.R.Acad.Sci.,1972,275, série C,1455.
93. J.W. DIGGLE et A.J. PARKER, Electrochim.Acta,1973,18,975.
94. H. MATSUDA et Y. AYABE, Z.Elektrochem.,1955,59,494.
95. M. LE DEMEZET, Bull.Soc.chim.,1970,4550.
96. J.L. WUEPPER et A.I. POPOV, J.amer.chem.Soc.,1970,92,1493.
97. B.W. MAXEY et A.I. POPOV, J.amer.chem.Soc.,1968,90,4470.
98. M. L'HER et J. COURTOT-COUPEZ, Bull.Soc.chim.,1972,3645.
99. A.J. PARKER, Chem.Rev.,1969,69,1.
100. A.J. PARKER et R. ALEXANDER, J.amer.chem.Soc.,1968,90,3313.
101. J. COURTOT-COUPEZ, C. MADEC et M. LE DEMEZET, C.R.Acad.Sci.,1969,268, série C,1856.
102. F. TERRIER et F. MILLOT, Bull.Soc.chim.,1970,1743.
103. D.C. LUEHRS, R.T. IWAMOTO et J. KLEINBERG, Inorg.Chem.,1966,5,201.
104. R. ALEXANDER, E.C.F. KO, Y.C. MAC et A.J. PARKER, J.amer.chem.Soc., 1967,89,3703.
105. M. LE DEMEZET, C. MADEC et M. L'HER, Bull.Soc.chim.,1970,365.
106. M.K. CHANTOONI et I.M. KOLTHOFF, J.phys.Chem.,1973,77,1.
107. C.W. DAVIES, "Ion Association", Butterworths,Londres, 1962.
108. R.S. DRAGO et D.W. MEEK, J.phys.Chem.,1961,65,1446.
109. R.S. DRAGO, B. WAYLAND et R.L. CARLSON, J.amer.chem.Soc.,1963,85,3125.
110. D.J. GLOVER, J.amer.chem.Soc.,1965,67,5275.
111. W.M. LATIMER, J.chem.Phys.,1955,23,91.
112. E. GLUECKAUF, "Chemical Physics of Ionic Solution", Ed. B.E. CONWAY et R.G. BARRADAS, Wiley, New-York,1966,65.
113. E.J. KING, "Acid-Base Equilibria", Pergamon,Oxford,1965.
114. N.A. ISMAILOV, Elektrokhimiya Rastvorov,Izdatel Kharkhov Univ., Kharkhov,1959.
115. F. MADAULE-AUBRY, Bull.Soc.chim.,1966,1456.
116. E. TOMMILA, Acta chem.scand.,1966,20,923.
117. E. TOMMILA et M.L. MURTO, Acta chem.scand.,1963,17,1947.
118. E. TOMMILA et I. PALENIUS, Acta chem.scand.,1963,17,1980.
119. M. HOJO, M. UTAKA et Z. YOSHIDA, Tetrahedron Letters,1966,25.

120. E. TOMMILA et I.P. PITKÄNEN, Acta chem.scand.,1966,20,937.
121. V. GUTMANN, Coord.Chem.Rev.,1967,2,239.
122. V. GUTMANN, "Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions",Springer Verlag,Vienne,1968.
123. R.G. PEARSON, J.amer.chem.Soc.,1963,85,3533.
124. R.G. PEARSON, Surv.Progr.chem.,1969,5,1.
125. R. SMITS, K. LARSEN et D.L. MASSART, J.Chromatogr.,1971,59,237.
126. G.E. JANAUER, H.E. VAN WART et J.T. CARRANO, Anal.Chem.,1970,42,215.
127. Z. DIZDAR et P. POPOVIC, J.inorg.nucl.Chem.,1972,34,2633.
128. J. JUILLARD, J.P. MOREL, R. SMITS et D.L. MASSART, J.Chim.phys.,1973,70,522.
129. H.E. VAN WART et G.E. JANAUER, J.phys.Chem.,1974,78,411.
130. A. FRATIELLO, R.E. LEE, W.M. NISHIDA et R.E. SCHUSTER, J.chem.Phys., 1967,47,4951.
131. J.C. BOUBEL, J.J. DELPUECH, M.R. KHADDAR et A. PEGUY, Chem.Communication, 1971,1265.
132. S. THOMAS et W.L. REYNOLDS, Inorg.Chem.,1970,9,78.
133. D.P. OLANDER, R.S. MARIANELLI et R.C. LARSON, Anal.Chem.,1969,41,1097.
134. S. THOMAS, Thèse, n° 69-16.451,Minnesota,1969.
135. C.L. DE LIGNY, M. ALFENAAR et N.G. VAN DER VEER, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 1968,87,585.
136. D.R. COGLEY et J.N. BUTLER, J.electrochem.Soc.,1966,113,1076.
137. J. BROADHEAD et P.J. ELVING, J.electrochem.Soc.,1971,118,63.
138. R. FUCHS et C.P. HAGAN, J.phys.Chem.,1973,77,1797.
139. J.C. LAFANECHERE, Thèse de 3e cycle, Clermont-Ferrand,1969.
140. J.C. LAFANECHERE et J.P. MOREL, C.R.Acad.Sci.,1969,268,série C,1222.
141. K.H. KHOO, J.chem.Soc.,1971,2932.
142. J.P. MOREL, Bull.Soc.chim.,1968,896.
143. R.M. NOYES, J.amer.chem.Soc.,1962,84,513.
144. D. FEAKINS, K.G. LAWRENCE et R.P.T. TOMKINS, J.chem.Soc.,1967,753.
145. F.A. COTTON et R. FRANCIS, J.amer.chem.Soc.,1960,82,2986.
146. D.W. MEEK, D.K. STRAUB et R.S. DRAGO, J.amer.chem.Soc.,1960,82,6013.
147. W. KITCHING, C.J. MOORE et D. DODDRELL, Inorg.Chem.,1970,9,541.
148. M. MCPARTLIN et R. MASON, Chem.Communication,1967,545.
149. S.A. JOHNSON, H.R. HUNT et H.M. NEUMANN, Inorg.Chem.,1963,2,960.
150. B.B. WAYLAND et R.F. SCHRAMM, Inorg.Chem.,1969,8,971.

151. J. CHATT, L.A. DUNCANSON et L.M. VENANZI, J.chem.Soc.,1955,4456.
152. R.C. PAUL, P. SINGH et S.L. CHADHA, Indian J.Chem.,1971,9,1160.
153. A. FRATIELLO et R. SCHUSTER, Tetrahedron Letters,1967,4641.
154. D. DOLMAN et R. STEWART, Canad.J.Chem.,1967,45,911.
155. A.A. EL-HARAKANY et H. SCHNEIDER, J.electroanal.Chem.,1973,46,255.
156. R.P. BELL et B.G. COX, J.chem.Soc.,1970,194.
157. T.R. STENGLE, Y.C.E. PAN et C.H. LANGFORD, J.amer.chem.Soc.,1972,94,9037.
158. J.C. SYNNOTT et J.N. BUTLER, J.phys.Chem.,1969,73,1470.
159. R. ARNAUD, Bull.Soc.chim.,1971,3891.
160. A.K. DAS et K.K. KUNDU, J.chem.Soc.,1973,69,730.
161. G. DALLINGA et E.L. MACKOR, Rec.Trav.chim.Pays-Bas,1956,75,796.
162. B.G. COX, J.chem.Soc.,1973,607.
163. C. BARRAQUE, J. VEDEL et B. TREMILLON, Bull.Soc.chim.,1968,3421.
164. R.L. BENOIT, communication personnelle.
165. R.S. DRAGO, D.A. WENZ et R.L. CARLSON, J.amer.chem.Soc.,1962,84,1106.
166. R.S. DRAGO et D.A. WENZ, J.amer.chem.Soc.,1962,84,526.
167. K. NAKAMOTO, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", J.Wiley, New-York, Londres,1963.
168. M.T. FOREL, M. TRANQUILLE et M. FOUASSIER, Spectrochim.Acta,1970,26A,1777.
169. F.A. COTTON et R. FRANCIS, J.amer.chem.Soc.,1960,82,2986.
170. P.T. MCTIGUE et P.V. RENOWDEN, Austral.J.Chem.,1970,23,297.
171. P.O.I. VIRTANEN, Suomen Kemistil.,1967,40B,163.
172. J.C. HALLE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, Bull.Soc.chim.,1969,1851.
173. C. BARRAQUE, J. VEDEL et B. TREMILLON, Anal.chim.Acta,1969,46,263.
174. R.L. BENOIT, Inorg.nucl.chem.Letters,1768,4,723.
175. A. GOWLAND et G.H. SCHMID, Canad.J.Chem.,1969,47,2953.
176. R.N. NOY, W. VERNON, A. BOTHWELL et J. GIBBONS, J.electrochem.Soc., 1972,119,694.
177. A. RINGBOM " Les Complexes en Chimie Analytique ", Dunod, Paris,1967.
178. G. CHARLOT, "Oxydation-Reduction Potentials", Pergamon Press,Paris,1958.
179. C. BARRAQUE et B. TREMILLON, Bull.Soc.chim.,1965,1674.
180. L.G. SILLEN et A.E. MARTELL, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", The Chemical Society, Londres,1964.

Vu
Le Président du Jury :
Mme J. COURTOT

Vu
Le Directeur
de l'UER Sciences
Exactes et Naturelles :
M. P. SAUMAGNE

Vu et permis d'imprimer
BREST le 18 juin 1974
Le Président de l'Université
de Bretagne Occidentale:

M. J. QUERRE